

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 664**

51 Int. Cl.:

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2011 PCT/EP2011/056540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11134938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 11719499 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2563967**

54 Título: **Procedimiento para la producción de materiales compuestos basados en gel**

30 Prioridad:

04.05.2010 US 343774 P
27.04.2010 EP 10161173

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 642 664 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

Procedimiento para la producción de materiales compuestos basados en gel

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales compuestos basados en gel, a los materiales obtenidos mediante este procedimiento, así como también, a su uso en varias aplicaciones.

5 Un material compuesto es básicamente una combinación de dos o más materiales, donde cada uno retiene sus características distintivas propias. El material resultante tiene características que no son típicas de los componentes aislados. Lo más común es que los materiales compuestos tengan una fase volumétrica que es continua, denominada matriz, y una fase dispersa, no continua, llamada refuerzo. Algunos otros ejemplos de los compuestos básicos incluyen: hormigón (cemento mezclado con arena y material inerte), hormigón reforzado (barra de acero en el hormigón) y fibra de vidrio (hebras de vidrio en una matriz resinosa).

Las siguientes son algunas de las razones de por qué algunos compuestos se seleccionan para ciertas aplicaciones:

- Alta relación de resistencia a peso (alta resistencia a la tracción a baja densidad).

- Alta resistencia a la termofluencia.

- Alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas.

15 - Alta tesura.

Típicamente, los materiales de refuerzo son fuertes, en tanto que la matriz, por lo general, es un material dúctil o resistente. Si el compuesto se diseña y fabrica correctamente, combina la fortaleza del refuerzo con la tesura de la matriz para lograr una combinación de propiedades deseables, que no están disponibles en ningún material individual convencional. Por ejemplo: los compuestos de polímero/cerámica tienen un módulo mayor que el componente polimérico, pero no son tan quebradizos como la cerámica.

20 Dado que el material de refuerzo es de importancia fundamental en el mecanismo de fortalecimiento de un compuesto, conviene clasificar los compuestos según las características del refuerzo. Las siguientes tres categorías son las que se usan comúnmente:

Dado que el material de refuerzo es de importancia fundamental en el mecanismo de fortalecimiento de un compuesto, conviene clasificar los compuestos según las características del refuerzo. Las siguientes tres categorías son las que se usan comúnmente:

a) "fibra reforzada", donde la fibra es el componente principal que soporta la carga,

25 b) "partícula reforzada", en la que la carga es compartida por la matriz y las partículas.

c) "dispersión fortalecida", en la que la matriz es el principal componente que soporta la carga.

d) "compuestos estructurales", en los que las propiedades dependen de los constituyentes y del diseño geométrico.

30 Por lo general, la resistencia del compuesto depende básicamente de la cantidad, de la disposición y del tipo de refuerzo con fibras (o partículas) presente en la resina. Además, el compuesto a menudo se formula con cargas y aditivos que cambian los parámetros de procesamiento o de rendimiento.

35 Los compuestos de avanzada utilizan una combinación de resinas y fibras, habitualmente carbono/grafito, kevlar, o fibra de vidrio con una resina epoxi. Las fibras brindan una alta rigidez, en tanto que la matriz de resina polimérica circundante mantiene unida la estructura. El concepto fundamental de diseño de los compuestos reside en que la fase volumétrica acepte la carga sobre una gran área de superficie y la transfiera al material de refuerzo, que puede soportar una carga mayor. Estos materiales fueron desarrollados por primera vez para usar en la industria aeroespacial porque para ciertas aplicaciones, tienen una mayor relación rigidez a peso o relación fuerza a peso que los metales. Esto significa que las partes metálicas pueden ser reemplazadas por partes más livianas, fabricadas a partir de compuestos de avanzada.

40 De este modo, en la técnica anterior es bien sabido implementar polímeros y similares en los compuestos que, no obstante, son relativamente costosos y enemigos del medio ambiente. Asimismo, el añadido de las cargas mencionadas, por lo general, requiere el tratamiento de la superficie, lo cual se traduce en altos costos de procesamiento.

De este modo, aún existe la necesidad de conseguir compuestos para materiales que sean económicos y ecológicos.

45 Mientras se buscaba una solución para alcanzar este objetivo, se investigaron diversos materiales; entre otros, celulosa y carbonato de calcio.

La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de la vegetación y es el compuesto orgánico más común que existe sobre la Tierra. Es de gran interés en muchas aplicaciones e industrias.

La pulpa de celulosa, como materia prima, se procesa a partir de la madera o los tallos de las plantas, tales como el

5 cáñamo, el lino y el cáñamo de Manila. Las fibras de la pulpa se acumulan básicamente a partir de la celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de β -D-glucosa con unión 1-4 glicosídica) se ligan mediante uniones de hidrógeno, para formar lo que se denomina fibrilla primaria (micela), que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (alrededor de 55) forman lo que se denomina una microfibrilla. Aproximadamente 250 de estas microfibrillas forma una fibrilla.

Las fibrillas se disponen en distintas capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa) para formar una fibra. Las fibras individuales están unidas entre sí también por lignina.

10 Cuando las fibras se refinan por la energía aplicada, se fibrilan cuando las paredes celulares se rompen y rasgan formando tiras unidas, es decir, se convierten en fibrillas. Si esta rotura continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, libera las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación".

Este procedimiento puede continuar hasta que no haya más fibras y solo queden fibrillas de nanodimensionales (espesor).

15 Si el procedimiento avanza y descompone estas fibrillas, en fibrillas cada vez más pequeñas, en último término se convertirán en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de hasta qué punto se lleve esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre el gel nanofibrilar. La descomposición en fibrillas primarias puede denominarse "nanofibrilación", en la que puede haber una suave transición entre los dos regímenes. En un medio acuoso, las fibrillas primarias forman un gel (una red metaestable de fibrillas primarias) que se puede denominar "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

20 Los geles nanofibrilares son convenientes, puesto que habitualmente contienen fibrillas muy finas, que se considera que están constituidas en parte por nanocelulosa, lo cual muestra un mayor potencial de unión entre sí o a cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o que no exhiben estructura nanocelulósica.

Los geles de celulosa nanofibrilar se conocen por la solicitud de patente europea no publicada con el número 09 156 703.2. Sin embargo, no hay enseñanza alguna con respecto a la formación de materiales compuestos.

25 Se ha hallado ahora que con dichos geles de celulosa pueden formarse materiales compuestos, que se pueden producir con mayor facilidad/rapidez mediante la incorporación de cargas y/o pigmentos a dichos geles, y que dan como resultado una mejor capacidad de ejecución, además de ser más amigables con el medio ambiente, en comparación con muchos otros materiales compuestos.

30 Así, el problema explicado se soluciona mediante un procedimiento para la producción de materiales compuestos, que comprenden geles de celulosa nanofibrilares, el cual se caracteriza por las siguientes etapas:

a) proveer fibras de celulosa;

b) proveer al menos una carga y/o un pigmento;

c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y la única carga y/o el único pigmento como mínimo de la etapa b);

35 d) fibrilar las fibras de la celulosa en presencia de la única carga y/o del único pigmento como mínimo, hasta que se forme un gel;

e) proveer al menos una carga y/o un pigmento adicionales;

f) combinar el gel de la etapa d) con la única carga y/o el único pigmento adicionales como mínimo de la etapa e).

40 En el contexto de la presente invención, celulosa nanofibrilar se refiere a fibras que se descomponen, al menos parcialmente, en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias se encuentran en un medio acuoso, se forma un gel (una red metaestable de fibrillas primarias consideradas en el límite de la fineza para ser esencialmente nanocelulosa), lo cual se denomina "gel nanofibrilar", en el que existe una transición suave entre las nanofibras y el gel nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen un grado variable de nanofibrillas, todo ello comprendido en la expresión de geles de celulosa nanofibrilares, según la presente invención.

45 A este respecto, fibrilar, en el contexto de la presente invención, hace referencia a cualquier procedimiento que predominantemente descompone las fibras y fibrillas por su eje largo, lo cual da como resultado la reducción del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

50 Según el procedimiento de la presente invención, la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o un pigmento ofrece un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se lleva a cabo hasta que se forma un gel, donde la formación del gel se verifica monitoreando la viscosidad en función del coeficiente de cizalladura. Cuando se produce un incremento gradual del coeficiente de cizalladura, se obtiene una cierta curva que refleja una reducción de la viscosidad. Si posteriormente, el coeficiente de cizalladura se reduce de manera gradual, la viscosidad vuelve a aumentar, pero los valores correspondientes al menos en parte del intervalo de coeficientes de

cizalladura a medida que la cizalladura se aproxima a cero, son menores que cuando se incrementa el coeficiente de cizalladura, lo cual se expresa gráficamente mediante la histéresis observada al realizar un gráfico de la viscosidad en función del coeficiente de cizalladura. Tan pronto como se observa esta conducta, se forma un gel de celulosa nanofibrilar, según la presente invención. Pueden obtenerse más detalles con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar a partir de la solicitud de patente europea no publicada con el número 09 156 703.

Las fibras de celulosa que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención pueden ser las contenidas en pulpas naturales, químicas, mecánicas, químico-mecánicas y termomecánicas. De especial utilidad resultan las pulpas seleccionadas del grupo que comprende: pulpa de eucalipto, pulpa de pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, bagazo y mezclas de los mismos. En una realización, la totalidad o parte de esta fibra de celulosa puede obtenerse de una sola etapa del reciclado de un material que comprenda las fibras de celulosa. De este modo, la pulpa también puede ser pulpa reciclada y/o destintada.

En principio, el tamaño de las fibras de celulosa no es un tema crítico. En la presente invención, resulta de utilidad generalmente cualquier fibra comercial y que se pueda procesar en el dispositivo empleado para su fibrilación. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de entre 50 mm y 0,1 μm . Tales fibras, así como también, el hecho de tener un largo de preferiblemente 20 mm a 0,5 μm , más preferiblemente, de 10 mm a 1 mm y, normalmente, de 2 a 5 mm, puede usarse de un modo ventajoso en la presente invención, donde también pueden resultar de utilidad las fibras más largas y más cortas.

Resulta ventajoso para usar en la presente invención que las fibras de celulosa se provean en forma de una suspensión, en especial, de una suspensión acuosa. Preferiblemente, tales suspensiones tienen un contenido de sólidos variable entre 0,2 y 35 % en peso, más preferiblemente, entre 0,25 y 10 % en peso, incluso más preferiblemente, entre 0,5 y 5 % en peso, en especial, entre 1 y 4 % en peso, lo más preferiblemente, entre 1,3 y 3 % en peso, por ejemplo, un contenido de 1,5 % en peso.

La única carga y/o el único pigmento como mínimo de las etapas b) y e) se seleccionan, de manera independiente, del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC, *precipitated calcium carbonate*); carbonato de calcio molido (GCC, *ground calcium carbonate*) natural; carbonato de calcio modificado superficialmente; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos y mezclas de los mismos.

El carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o el carbonato de calcio molido natural, que se puede seleccionar entre mármol, piedra caliza y/o tiza, se prefieren especialmente.

En una realización especial, puede ser ventajoso el uso de carbonato de calcio precipitado ultrafino, discreto, de forma prismática, escalenohédrica o rombohédrica.

La o las cargas y/o el o los pigmentos pueden proveerse en forma de un polvo, aunque preferiblemente se los adiciona en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es crítico, toda vez que sea un líquido bombeable.

En una realización preferida, las partículas de la carga y/o del pigmento de la etapa b) tienen una mediana de tamaño de partícula variable entre 0,01 y 15 μm , preferiblemente, entre 0,1 y 10 μm , más preferiblemente, entre 0,3 y 5 μm , en especial, entre 0,5 y 4 μm y, lo más preferiblemente, entre 0,7 y 3,2 μm , por ejemplo, una mediana de tamaño de partícula de 2 μm .

Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} , para las partículas que tienen una d_{50} mayor que 0,5 μm , se empleó un dispositivo Sedigraph 5100, de la empresa 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 una agitadora a alta velocidad y ultrasonido. Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula en volumen para las partículas que tienen una $d_{50} \leq 500$ nm, se empleó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la empresa Malvern, Reino Unido. La medición se llevó a cabo 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 a alta velocidad y ultrasonido.

Ha resultado ser especialmente ventajoso que la o las cargas y/o el o los pigmentos adicionados en la etapa e) sean más bien un producto fino en función de su tamaño de partícula, y que especial y preferiblemente comprendan al menos una fracción de partículas cuya mediana de diámetro d_{50} se ubique en el intervalo de los nanómetros, en contraposición al o a los pigmentos y/o a la o las cargas que se emplean en la formación del gel, que son más bien gruesos.

De este modo, se prefiere más todavía que las partículas de la carga y/o del pigmento de la etapa e) tengan una mediana de tamaño de partícula variable entre 0,01 y 5 μm , preferiblemente, entre 0,05 y 1,5 μm , más preferiblemente, entre 0,1 y 0,8 μm y, lo más preferiblemente, entre 0,2 y 0,5 μm , por ejemplo, que tengan una mediana de tamaño de partícula de 0,3 μm , donde el tamaño de partícula se determina tal como ya se ha mencionado.

La o las cargas y/o el o los pigmentos se pueden asociar con agentes de dispersión, tales como los que se

- 5 seleccionan 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, ésteres de acrilamida o acrílicos, tales como metilmetacrilato o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sus sales o ésteres o las mezclas de los mismos.
- 10 La combinación de fibras y al menos una carga y/o un pigmento de las etapas b) y/o e) puede llevarse a cabo incorporando la carga y/o el pigmento a las fibras en una o en varias etapas. También, las fibras se pueden añadir a la carga y/o al pigmento en una o en varias etapas. La carga y/o el pigmento de la etapa b), así como también, las fibras se pueden adicionar enteras o en porciones, tanto antes de la etapa de fibrilación como durante el transcurso de la misma. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.
- 15 Durante el procedimiento de fibrilación, el tamaño de la o las cargas y/o del o de los pigmentos, así como también, el tamaño de las fibras puede cambiar.
- 20 Preferiblemente, la relación en peso de las fibras a la o las cargas y/o al o a los pigmentos de la etapa b), sobre una base en peso seco, varía 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, en especial, de 1:2 a 2:1 y, lo más preferiblemente, de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, es de 1:1.
- 25 La dosificación de la carga y/o del pigmento en la etapa b) puede ser crítica. Demasiada carga y/o demasiado pigmento pueden incidir en la formación del gel. Por tanto, si no se observa formación de gel en una combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de la carga y/o del pigmento.
- 30 Asimismo, en una realización, la combinación se almacena por 2 a 12 horas, preferiblemente, durante 3 a 10 horas, más preferiblemente, de 4 a 8 horas, por ejemplo, durante 6 horas, antes de fibrilarla, puesto que idealmente esto deriva en la dilatación de las fibras, lo cual facilita la fibrilación.
- 35 La dilatación de las fibras puede facilitarse mediante el almacenamiento a un mayor pH, así como también, mediante la incorporación de disolventes de celulosa, como por ejemplo, cobre(II)etilendiamina, hierro-sodio-tartrato o litio-cloro/dimetilacetamina o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.
- 40 En consecuencia, la fibrilación se lleva a cabo mediante cualquier dispositivo de utilidad.
- 45 Preferiblemente, el dispositivo es un homogenizador. También puede ser una molidora de fricción ultrafina, tal como un Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd. Japón o una como se describe en los documentos de patente de los EE. UU. con los números US 6.214.163 o US 6.183.596.
- 50 Adecuados para usar en la presente invención resulta cualquier homogenizador comercial, en especial, los homogenizadores de alta presión, en los que las suspensiones se comprimen a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula y que se descargan desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura, directamente frente a la abertura restringida. La presión puede generarse mediante una bomba, como por ejemplo, una bomba con 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 para un homogenizador que se puede usar en la presente invención es Ariete NS2006L, de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otras cosas, también se pueden usar homogenizadores tales como la serie APV Gaulin, la serie HST HL o la serie Alfa Laval SHL.
- 55 Por otra parte, se pueden usar ventajosamente los dispositivos tales como molidoras de fricción ultrafinas, por ejemplo, un Supermasscolloider, en la presente invención.
- 60 Se prefiere, asimismo, que la relación en peso de las fibras a carga y/o al pigmento de la etapa e), sobre una base en peso seco, varíe de 1:9 a 99:1, preferiblemente, de 1:3 a 9:1, más preferiblemente, de 1:2 a 3:1, por ejemplo, que sea de 2:1.
- 65 Con relación al contenido total de la carga y/o del pigmento, se prefiere especialmente que la carga y/o el pigmento de las etapas b) y e) estén presentes en una cantidad variable 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, en especial, de 33 a 50 % en peso, sobre una base en peso seco del material compuesto.
- 70 La combinación del gel de la etapa d) con la única carga y/o el único pigmento adicionales como mínimo de la etapa e) se puede llevar a cabo simplemente mezclando la combinación, por ejemplo, usando una espátula. Por otra parte, puede ser ventajoso mezclar los componentes con un agitador con un disco disolvente montado.
- 75 Con posterioridad, la combinación resultante se puede deshidratar. Con respecto a esto, por lo general, es posible usar cualquier método de deshidratación comúnmente conocido para el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, secado por calor, secado por presión, secado al vacío, liofilización o secado en condiciones supercríticas. La etapa de deshidratación se puede llevar a cabo en dispositivos ampliamente conocidos, tales como en una

prensa de filtro, por ejemplo, como se describe en los ejemplos. Por lo general, es posible aplicar otros métodos que son muy conocidos en el campo de moldeo de sistemas acuosos para obtener los compuestos de la invención.

5 El uso de geles de celulosa nanofibrilares, tal como se ha definido antes, para la producción de un material compuesto compactado es otro aspecto de la invención, donde el gel se combina con al menos una carga y/o un pigmento adicionales, y la combinación resultante se deshidrata, como se ha descrito en detalle anteriormente.

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

10 El material compuesto puede usarse ventajosamente en aplicaciones tales como en plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámicos, paneles, armazones, papeles metalizados, películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para la cicatrización de heridas y puede reemplazar fácilmente ciertos materiales, tales como los plásticos empleados, por ejemplo, como material de construcción, empaque, etc.

Ejemplos

Material

15 OC-GCC: Omyacarb® 10-AV, comercializado por Omya AG; carbonato de calcio en polvo fino, fabricado con mármol blanco de alta pureza; la mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} es de 10 μm , según se mide por un Malvern Mastersizer X.

20 HO-ME: Hydrocarb® HO-ME, comercializado por Omya AG; carbonato de calcio molido natural, seleccionado, (de mármol), microcristalino, con forma de partícula rombohédrica de alta fineza, en forma de una suspensión predispersa (contenido de sólidos del 62 % en peso); la mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} es de 0,8 μm , medida por Sedigraph 5100.

Nano-GCC: carbonato de calcio molido natural (de mármol, de Vermont); suspensión dispersa (contenido de sólidos del 50 % en peso); la mediana de tamaño de partícula en volumen d_{50} es de 246 nm, medida por el Malvern Zetasizer Nano ZS.

25 Pulpa: pulpa de eucalipto con 25 ° SR.

Formación de gel

30 120 g de pulpa de eucalipto en forma de esterillas secas se cortaron en trozos y se mezclaron con 5880 g de agua corriente y se añadió la cantidad respectiva de OC-GCC (véase la tabla 1). La mezcla resultante se agitó durante al menos 15 minutos, usando un Pendraulik (disco disolvente) a 4000 rpm. El contenido fibrilar de las formulaciones fue del 3 % en peso.

Con posterioridad, las mezclas resultantes se fibrilaron en una molidora de fricción ultrafina (Supermasscolloider, de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2), en pasadas simples, con una "distancia" de -50 μm (punto 0 dinámico) con la siguiente configuración:

5 pasadas a 2500 rpm;

35 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.

40 Las piedras abrasivas eran carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano: 297-420 μm).

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

| Muestra | Partes de GCC en las fibras de la pulpa [seco/seco] | Entrada de energía [MWh/dmt] | Viscosidad Brookfield a un 2 % en peso de contenido de sólidos [MPa·s] |
|---------|---|------------------------------|--|
| 1 | 1 | 5,38 | 1612 |

Producción de las formulaciones

Para obtener y probar formulaciones compactas de los geles nanocelulósicos, se produjeron las siguientes formulaciones para la producción de especímenes, según la tabla 2.

Tabla 2: composición de las formulaciones compactas

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

5

El gel de la muestra 1 se mezcló con la cantidad correspondiente de GCC adicional, tal como se mencionó en la tabla 2 y la mezcla se realizó a mano, con una espátula.

Posteriormente, las formulaciones se colocaron en una pequeña prensa de filtro (papel de filtro de Whatman Schleicher & Schuell, 589/2, cinta blanca; prensa de filtro; prensa de filtro con ventilador, series 3000, empresa de instrumentos de ventiladores, Houston Texas, EE. UU.), en cantidades tales que se logró un espesor final de la muestra de alrededor de 3 mm (calculado mediante las densidades). Se colocó un disco PMMA disc (espesor: 10 mm, diámetro: 78 mm (adecuando el diámetro interno de la prensa de filtro) sobre la formulación, que nuevamente se cubrió mediante material adicional de la misma formulación (alrededor de 10-20 % en peso de la cantidad de la formulación ya presente).

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

15 minutos a 1 bar,

120 minutos a 4 bar,

45 min a 6 bar.

20 Con posterioridad, el disco "semiseco" (contenido de sólidos: aproximadamente 50 % en peso) se extrajo 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 a las que se había puesto un peso con bolas de acero (aproximadamente 3000 g), y se secaron en un horno a una temperatura aproximada de 80 °C durante toda la noche.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de materiales compuestos que comprenden geles de celulosa nanofibrilares, caracterizado por las siguientes etapas:
- a) proveer fibras de celulosa;
 - 5 b) proveer al menos una carga y/o un pigmento;
 - c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y la única carga y/o el único pigmento como mínimo de la etapa b);
 - d) fibrilar las fibras de celulosa en un medio acuoso, en presencia de la única carga y/o del único pigmento como mínimo, hasta que se forma un gel de celulosa nanofibrilar, donde la formación del gel se verifica monitorizando la viscosidad de la mezcla en función del coeficiente de cizalladura, donde, al aumentar gradualmente el coeficiente de cizalladura, la reducción de la viscosidad de la mezcla es más marcada que el correspondiente aumento de viscosidad ante una reducción gradual posterior del coeficiente de cizalladura en al menos parte del intervalo de coeficientes de cizalladura, a medida que la cizalladura se aproxima a cero;
 - 10 e) proveer al menos una carga y/o un pigmento adicionales;
 - f) combinar el gel de la etapa d) con la única carga y/o el único pigmento adicionales como mínimo de la etapa e).
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la combinación de la etapa f) se deshidrata en la etapa de deshidratación g).
3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque las fibras de celulosa son aquellas contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cañamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, bagazo, así como también, pulpa reciclada y/o destintada y mezclas de los mismos.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las fibras de celulosa se proveen en forma de una suspensión, preferiblemente, con un contenido de sólidos variable 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, en especial, de 1 a 4 % en peso, lo más preferiblemente, de 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo, de 1,5 % en peso.
- 25 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la o las cargas y/o el o los pigmentos de las etapas b) y e) se seleccionan, de manera independiente, del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio modificado superficialmente; carbonato de calcio molido natural (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 vaterítica, calcítica o aragonítica, en especial, carbonato de calcio precipitado, ultrafino, discreto prismático, escalenohédrico o rombohédrico; carbonato de calcio molido natural, que se selecciona entre mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
- 30 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de la carga y/o del pigmento de la etapa b) tienen una mediana de tamaño de partícula variable de 0,01 a 15 μm , preferiblemente, de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente, de 0,3 a 5 μm , en especial, de 0,5 a 4 μm y, lo más preferiblemente, de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo, es de 2 μm .
- 35 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de la carga y/o del pigmento de la etapa e) tienen una mediana de tamaño de partícula variable entre 0,01 y 5 μm , preferiblemente, entre 0,05 y 1,5 μm , más preferiblemente, entre 0,1 y 0,8 μm y, lo más preferiblemente, entre 0,2 y 0,5 μm , por ejemplo, de 0,3 μm .
- 40 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la carga y/o el pigmento de las etapas b) y/o e) se asocian con agentes dispersantes, seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados, tales como ésteres basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico;
- 45 por ejemplo, ésteres de acrilamida o acrílicos, tales como metacrilato de metilo o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sus sales o ésteres o mezclas de los mismos.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la combinación de fibras y de al menos una carga y/o un pigmento de las etapas b) y/o e) se lleva a cabo mediante la adición de la carga y/o del pigmento a las fibras, o de las fibras a la carga y/o al pigmento, ya sea en una o en varias etapas.
- 50 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la carga y/o el pigmento de la etapa b) y/o las fibras se añaden enteros o de a porciones, ya sea antes o durante el transcurso de la

etapa de fibrilación (d), preferiblemente, antes de la etapa de fibrilación (d).

- 5 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso de las fibras a la carga y/o al pigmento de la etapa b), sobre una base en peso seco, varía entre 1:33 y 10:1, más preferiblemente, entre 1:10 y 7:1, incluso más preferiblemente, entre 1:5 y 5:1, típicamente, entre 1:3 y 3:1, en especial, entre 1:2 y 2:1 y, lo más preferiblemente, entre 1:1,5 y 1,5:1, por ejemplo, es de 1:1.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fibrilación se lleva a cabo mediante un homogenizador o una molidora de fricción ultrafina.
- 10 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso de las fibras a la carga y/o al pigmento de la etapa e), sobre una base en peso seco, varía de 1:9 a 99:1, preferiblemente, de 1:3 a 9:1, más preferiblemente, de 1:2 a 3:1, por ejemplo, es de 2:1.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido total de carga y/o pigmento de las etapas b) y e), sobre una base en peso seco del material compuesto, varía del 10 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente, del 15 % en peso al 90 % en peso, más preferiblemente, del 20 al 75 % en peso, incluso más preferiblemente, del 25 % en peso al 67 % en peso, en especial, del 33 al 50 % en peso.
- 15 15. El uso de un gel de celulosa nanofibrilar, según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para la producción de un material compuesto, mediante la combinación del gel con al menos una carga y/o un pigmento adicionales y la deshidratación de esta combinación.
16. Un material compuesto obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o el uso según la reivindicación 15.
- 20 17. El uso del material compuesto según la reivindicación 16, en aplicaciones tales como plásticos, por ejemplo, como en material de construcción o empaque, pinturas, caucho, hormigón, cerámicos, paneles, armazones, papeles metalizados, películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para la cicatrización de las heridas.

25