

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 373**

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 14175451 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** EP 2805986

54 Título: **Procedimiento para la producción de geles de celulosa nanofibrilares**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.01.2018**

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.;**  
**SCHOELKOPF, JOACHIM;**  
**GANTENBEIN, DANIEL y**  
**SCHENKER, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 650 373 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 geles de celulosa nanofibrilares

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir geles de celulosa nanofibrilar. y a geles de celulosa nanofibrilar obtenidos mediante este procedimiento.

5 La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de las 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 componente principal del papel y el cartón y de los 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 principios del siglo 20. Tanto el celofán como el rayón se conocen como "fibras de celulosa regenerada".

Las fibras de celulosa también se utilizan en la filtración de líquidos, con el fin de crear un lecho de filtro de material inerte. La celulosa se usa además en la elaboración de esponjas hidrófilas y altamente absorbentes.

15 Para uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente a partir de pulpa de madera y de algodón. Se usa principalmente para producir cartón y papel; y, en menor medida, 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 moléculas de  $\beta$ -D-glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos 1-4) se unen mediante enlaces 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 microfibrilla. Alrededor de 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

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

25 Las pulpas usadas en la fabricación de papel a menudo se obtienen mediante la molienda de la madera y un procesamiento opcional por calor y química, con el fin eliminar compuestos no deseados de las fibras celulósicas.

30 Las fibras se muelen y se cortan hasta una cierta finura (dependiendo de las propiedades deseadas). La molienda de las fibras se logra con un refinador (tal como un molino de rotor-estator cónico o refinadores de disco o de doble disco). El refinador también fibrilla las fibras en la superficie, lo que significa que algunas fibrillas se extraen parcialmente de la superficie de la fibra. Esto da lugar a una mejor retención de pigmentos, y con frecuencia, a una mejor adhesión a pigmentos, que se pueden añadir en la producción de papel, y también a un potencial mejorado de enlace de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto da como resultado propiedades mecánicas mejoradas. Un efecto secundario es también que el papel se vuelve más denso y más transparente, debido a la 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 antigrasa).

35 Cuando las fibras se refinan bajo energía aplicada, se fibrilan a medida que las paredes celulares se rompen y 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 conoce como "microfibrilación". Este procedimiento se puede continuar hasta que no queden fibras y sólo queden fibrillas de tamaño (espesor) nanométrico.

40 Si el procedimiento avanza y rompe estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, con el tiempo se convierten en fragmentos de celulosa o nanogel. Dependiendo de cuanto dure esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre el gel de nanofibrillas. La descomposición hasta fibrillas primarias se puede denominar "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman en un medio acuoso un gel (una red metaestable de fibrillas primarias) que se puede denominar "gel nanofibrilar". Se puede considerar que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

45 Los geles nanofibrilares son deseables ya que generalmente contienen fibrillas muy finas, que se consideran constituidas en parte por nanocelulosa, que 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 presentan estructura nanocelulósica.

50 Sin embargo, la finura que se puede conseguir con los refinadores convencionales es limitada. Además, una cantidad de otros aparatos para descomponer partículas no son capaces de descomponer las fibras de celulosa en nanofibrillas, tales como los mullidores mencionados en el documento de patente US 2001/0045264, que sólo pueden separar entre sí fracciones de fibras de tamaños dados.

De manera similar, en el documento de patente WO 02/090651 se describe un método para reciclar residuos de pulpa generados durante la fabricación de papel, cartulina o cartón, en el que los residuos más limpios que

contienen entre otras cosas fibras, pigmentos y/o fibras, se muelen hasta un cierto tamaño de grano mediante molinos de bolas. Sin embargo, no se menciona la fibrilación de las fibras presentes, y mucho menos la fibrilación en nanofibrillas o de un gel de celulosa nanofibrilar.

5 Si se desea una descomposición adicional de las fibras en fibrillas o incluso en moléculas de celulosa, se necesitan otros métodos.

10 Por ejemplo, en el documento de patente US 4.374.702 se describe un procedimiento para preparar celulosa microfibrilada que comprende hacer pasar una suspensión líquida de celulosa fibrosa a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de diámetro pequeño en el que la suspensión se somete a una caída de presión de al menos 21 MPa (3.000 psi) y una acción de cizallamiento de alta velocidad seguida de un impacto de desaceleración de alta velocidad contra una superficie sólida, repitiendo el paso de dicha suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se convierta en una suspensión sustancialmente estable, y dicho procedimiento convierta dicha celulosa en celulosa microfibrilada sin un cambio químico sustancial del material de partida de celulosa. No se menciona un gel de celulosa nanofibrilar.

15 El documento de patente US 6.183.596 B1 revela un procedimiento para producir celulosa supermicrofibrilada, haciendo pasar una suspensión de una pulpa previamente batida a través de un aparato de fricción que tiene dos o más trituradores dispuestos de tal modo que puedan frotarse entre sí con el fin de microfibrilar la pulpa para obtener celulosa microfibrilada y adicionalmente supermicrofibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión para obtener la celulosa supermicrofibrilada. Sin embargo, no se menciona un gel de celulosa nanofibrilar.

20 Además, se pueden usar trituradores de fricción ultrafinos, en donde el triturador reduce las fibras en finos mediante cizallamiento mecánico (véase, por ejemplo, el documento de patente US 6.214.163 B1), lo que sin embargo no da lugar automáticamente a un gel de celulosa nanofibrilar.

25 La producción mecánica de celulosa nanofibrilar no es trivial. Por ejemplo, se presenta un problema de aumento de la viscosidad durante el procedimiento de fibrilación. Esto puede detener el procedimiento por completo o aumentar la energía específica necesaria.

Por lo tanto, existe todavía la necesidad de un procedimiento para producir geles de celulosa nanofibrilar, que no sólo se lleve a cabo fácilmente, sino que, además sea eficaz desde el punto de vista energético.

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar dicho procedimiento para la producción de geles de celulosa nanofibrilar.

30 Se ha descubierto que se puede obtener una disminución de la viscosidad, y por lo tanto un gel de celulosa nanofibrilar estable, mediante la adición y el procesamiento conjunto de ciertos materiales de carga y/o pigmentos a la pulpa que contiene fibra de celulosa.

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

35 Este procedimiento se caracteriza por las siguientes etapas:

(a) proporcionar fibras de celulosa;

(b) proporcionar al menos un material de carga y/o pigmento;

(c) combinar las fibras de celulosa y el al menos un material de carga y/o pigmento;

40 (d) fibrilar las fibras de celulosa en un medio acuoso en presencia del al menos un material de carga y/o un pigmento hasta que las fibras al menos se descompongan parcialmente en fibrillas primarias y 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 dependiente de la velocidad de cizallamiento, en el que la disminución de la viscosidad de la mezcla después del aumento por etapas de la velocidad de cizallamiento, es más pronunciado que el aumento de viscosidad correspondiente tras la reducción por etapas posterior de la velocidad de cizallamiento en al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero.

50 La celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras que se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias están en un medio acuoso, se forma un gel (una red metaestable de fibrillas primarias considerada en el límite de la finura como esencialmente nanocelulosa), que se denomina "gel nanofibrilar", en el que se produce una transición suave entre las nanofibras y el gel nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen un alcance variable de nanofibrillas, todos los cuales están comprendidos dentro de la expresión "geles de celulosa nanofibrilares" de acuerdo con la presente invención.

A este respecto, la fibrilación en el contexto de la presente invención significa cualquier procedimiento que descomponga predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal dando como resultado la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

5 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de al menos un material de carga y/o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forme el gel, en donde la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad dependiente de la velocidad de cizallamiento. Con el aumento por etapas de la velocidad de cizallamiento, se obtiene una cierta curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, posteriormente, la velocidad de cizallamiento se reduce por etapas, la viscosidad aumenta nuevamente, si bien los valores correspondientes sobre al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento, conforme el cizallamiento se acerca a cero, son menores que cuando se aumenta la velocidad de cizallamiento, expresada gráficamente mediante una histéresis en la viscosidad trazada frente a la velocidad de cizallamiento. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

10 Además, la viscosidad del gel formado de acuerdo con la presente invención es inferior a la viscosidad de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente, que ha sido fibrilada en ausencia de materiales de carga y/o pigmentos.

Por lo tanto, mediante el procedimiento 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 ha sido fibrilada en ausencia de materiales de carga y/o pigmentos.

15 La viscosidad Brookfield se puede medir con cualquier viscosímetro Brookfield convencional usando operaciones rutinarias conocidas por los expertos en la técnica.

Las fibras de celulosa, que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención, pueden ser las que 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 mezclas de los mismos.

20 Es ventajoso para el uso en la presente invención que las fibras de celulosa se proporcionen en forma de una suspensión, especialmente, una suspensión acuosa. Preferiblemente, dichas 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 lo más preferible de 1,3 a 3% en peso, por ejemplo, 1,5% en peso.

30 El al menos un material de carga y/o un 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 mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente el carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura vaterítica, calcítica o aragonítica cristalina, y/o carbonato de calcio molido natural, que se puede seleccionar de mármol, piedra caliza y/o creta.

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

Los materiales de carga y/o pigmentos se pueden proporcionar en forma de un polvo, si bien, preferiblemente, se añaden 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 que se pueda bombear.

40 En una realización preferida, las partículas de material de carga y/o pigmento tienen un tamaño medio de partícula determinado por el método de sedimentación de 0,5 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,7 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1 a 5  $\mu\text{m}$  y lo más preferible de 1,1 a 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 1,5  $\mu\text{m}$  o 3,2  $\mu\text{m}$ .

Para la determinación del tamaño medio de partícula, se utilizó un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA. La medición se realizó en una disolución 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 ultrasonidos.

45 Los materiales de carga y/o pigmentos pueden asociarse con agentes de dispersión tales como los seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácido policarboxílico, a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y sales solubles de los mismos; o una mezcla de los mismos.

50 La combinación de fibras y al menos un material de carga y/o un pigmento se puede llevar a cabo añadiendo el material de carga y/o el pigmento a las fibras en una o en varias etapas. El material de carga y/o el pigmento se pueden agregar completamente o por partes, antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Preferiblemente, la relación en peso de fibras a materiales de carga y/o pigmentos basado en el peso seco de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1, incluso más preferiblemente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferible de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.

5 La dosificación de material de carga y/o pigmento puede ser decisiva. Si hay demasiado material de carga 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 material de carga y/o pigmento.

Además, en una realización, la combinación se almacena de 2 a 12 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas, más preferiblemente de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de la fibrilación, ya que esto idealmente da como resultado la dilatación de las fibras que facilita la fibrilación.

10 La dilatación de la fibra se puede facilitar mediante el almacenando a mayor pH, así como mediante la adición de disolventes de celulosa, como por ejemplo, cobre (II) etilendiamina, tartrato sódico de hierro o litio-cloro/dimetilacetamina, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

15 La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para dicho procedimiento. Preferiblemente, el dispositivo es un homogeneizador. También, puede ser un triturador de fricción ultrafino como se describe en los documentos de patente US 6.214.163 o US 6.183.596.

20 Son adecuados para el uso en la presente invención cualquiera de los homogeneizadores comercialmente disponibles, especialmente los homogeneizadores de alta presión, en donde las suspensiones se presanan 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 en frente de la abertura restringida, para reducir de ese modo el tamaño de partícula. La presión puede ser generada 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 la válvula anular. Un ejemplo de homogeneizador que se puede usar en la presente invención es Ariete NS2006L, de GEA Niro Soavi. Sin embargo, también se pueden utilizar, entre otros, homogeneizadores tales como APV Gaulin Series, HST HL Series o Alfa Laval SHL Series.

25 En vista del hecho de que el presente procedimiento de fabricación proporciona un gel de celulosa nanofibrilar, cuya viscosidad Brookfield es inferior a la viscosidad Brookfield de un gel de celulosa nanofibrilar correspondiente que ha sido fibrilado en ausencia de materiales de carga y/o pigmentos, otro aspecto de la presente invención comprende proporcionar un procedimiento para reducir la viscosidad de geles nanofibrilares, preparando los geles nanofibrilares mediante un procedimiento para la producción de geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

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

35 Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilar se pueden usar ventajosamente en aplicaciones tales como materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, materiales cerámicos, 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 y sin carbonato de calcio.

La Figura 2 muestra la viscosidad de Brookfield de mezclas de pulpa con y sin carbonato de calcio, añadido antes o después de la homogeneización.

45 La Figura 3 muestra la dependencia de la viscosidad de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio agregado antes o después de la homogeneización, sobre la velocidad de cizalla.

Las figuras 4a y b muestran imágenes SEM de sólo fibras (Figura 4a), fibras y 100% en peso de carbonato de calcio basado en el peso de las fibras presentes antes de la homogeneización (Figura 4b).

Las figuras 5a y b muestran imágenes SEM de sólo fibras (Figura 5a), fibras y 100% en peso de carbonato de calcio basado en el peso de las fibras presentes después de 2 horas de homogeneización (Figura 5b).

50 Las figuras 6a a c muestran imágenes SEM de sólo fibras (Figura 6a), fibras y 100% en peso de carbonato de calcio basado en el peso de las fibras presentes después de 10 horas de homogeneización (Figura 6b).

### Ejemplos

5 Con el fin de ejemplificar la presente invención, se utilizó pulpa altamente refinada (pulpa de eucalipto estándar con 20° SR, refinada a 80-83° SR usando un refinador de pulpa empleado en plantas de papel) y una mezcla de esta pulpa con una cantidad definida de carbonato (100% en peso basado en el 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 medidas de viscosidad y fotografías SEM a intervalos de tiempo definidos.

La viscosidad (a 50°C) de la referencia de 560 mPa·s después de 10 horas de homogeneización pudo reducirse a 435 mPa·s mediante la cohomogeneización con carbonato de calcio al 100% en peso (Omyacarb 1 AV) basado en el peso seco de las fibras presentes.

10 Con el fin de comprobar si la adición de carbonato de calcio solo, da lugar a una disminución de la viscosidad de la pulpa homogeneizada, o si es necesaria la cohomogeneización, se mezcló una muestra de pulpa ya homogeneizada con carbonato de calcio (carbonato de calcio al 100% en peso basado en el peso seco de las fibras presentes, s/s), lo que se denomina una combinación.

15 La viscosidad de la "combinación" (865 mPa·s) fue mayor que la viscosidad de la mezcla cohomogeneizada (435 mPa·s) e incluso mayor que la viscosidad de la referencia homogeneizada (560 mPa·s) sin presencia de carbonato de calcio.

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

## 2. Materiales

20 Carbonato: Omyacarb 1 AV (GCC, contenido de sólidos del 100% en peso, basado en el peso de las fibras presentes, tamaño medio de partícula en peso  $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ , medido por Sedigraph 5100), disponible en Omya AG

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

## 3. Parte experimental

### 3.1 Preparación de la muestra

30 Para un ensayo de largo plazo de homogeneizador, se mezclaron 1.000 g (contenido de sólidos de aproximadamente 3% en peso) de la pulpa tal como fue recibida, con 1.250 g de agua corriente, utilizando un agitador (disco de disolución funcionando a una velocidad de rotación de 4.000 rpm) dando como resultado un contenido de sólidos de aproximadamente 1,3% en peso. En caso de ser necesario, se añadió una cantidad correspondiente de carbonato de calcio (Omyacarb 1 AV) al tiempo que se agitó adicionalmente (cf. Tabla 1). Se tomaron cantidades consecuentes de esta suspensión para realizar los experimentos de viscosidad y las micrografías SEM como se describe a continuación. El resto de la suspensión se transfirió al recipiente del homogeneizador. Las muestras que se usaron para las mediciones de viscosidad se recircularon en el procedimiento después de realizar las mediciones.

Tabla1

| Muestra. No. | 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

40 Se utilizó un homogeneizador (GEA Niro Soavi, tipo NS 2006 L) para los experimentos de fibrilación. El recipiente se agitó con un agitador de propulsor doble externo con el fin de evitar la sedimentación de la suspensión y mantener una buena conversión.

La máquina se inició sin aplicar 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 (1.000 bar),

solo se empujó el émbolo de la primera etapa. El tiempo de reacción se inició cuando se logró una presión de 100 MPa (1.000 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.

5 La suspensión se mantuvo en circulación. Se tomaron muestras después de la cámara de homogeneización (antes de entrar nuevamente en el recipiente) con el fin de garantizar al menos un paso de las fibras por la cámara de homogeneización.

#### 4. Métodos

##### 4.1. Mediciones de la viscosidad

###### 4.1.1. Viscosidad Brookfield

10 Las mediciones de la viscosidad se realizaron 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

15 Las mediciones reológicas se realizaron utilizando un instrumento Paar-Physika MCR 300 con el sistema de medición

CC28.7. Las muestras se midieron a 20°C.

##### 4.2. SEM

20 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 a continuación se filtró a través de un filtro de nitrocelulosa de poros de 0,8  $\mu\text{m}$ . El filtro con la muestra superpuesta se secó en un secador 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 la viscosidad.

25 De la Figura 1, se puede obtener 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 fue la temperatura de las muestras tomadas directamente después de la cámara de homogeneización). La muestra 1 es sólo pulpa, y por lo tanto, se utilizó como material de referencia para la muestra 2 que contenía carbonato de calcio. Como ya se ha mencionado, la viscosidad aumenta durante la fibrilación. Como se puede observar, la muestra 2 que contenía carbonato de calcio al 100% en peso (basado en el peso seco de las fibras presentes; s/s) siempre tuvo una viscosidad menor, en comparación con la referencia, si bien aumentó también al aumentar el tiempo de homogeneización.

30 Para verificar si es necesaria la presencia de carbonato de calcio durante la homogeneización para disminuir la viscosidad, se produjo también una combinación de muestra homogeneizada (10 h) 1 y carbonato de calcio al 100% en peso (basado en el peso seco de fibras presentes; s/s) agregada 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.

35 La Figura 2 muestra las viscosidades de la pulpa homogeneizada pura (muestra 1) y la pulpa cohomogeneizada con carbonato de calcio al 100% en peso (basado en el peso seco de las fibras presentes; s/s) (muestra 2), y mezclas de pulpa homogeneizada y carbonato de calcio al 100% en peso (basado en el peso seco de las fibras presentes; s/s) agregadas 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.

40 Como se puede observar, 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).

45 Al comparar las viscosidades finales (a las 10 h de tiempo de homogeneización) en la Figura 1 y en la Figura 2, se pueden observar valores levemente diferentes. Esta diferencia se debe a la dependencia de la temperatura de la viscosidad de las mezclas de pulpa.

##### 5.2 Mediciones de reología

50 Como se puede observar en la Figura 3, todas las muestras presentan un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento. 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 s<sup>-1</sup>. De manera similar a los resultados 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<br>[mPa·s] a 18.000 s <sup>-1</sup> |
|--|--|
| Muestra 1 (ref)  | 14   |
| Muestra 2 (cohomogeneizada con carbonato al 100 % en peso) | 8  |
| Muestra 3 (combinación con carbonato al 100 % en peso)     | 17   |

5 Además, se puede deducir claramente de la Figura 3 que existe una histéresis en el caso de la muestra 2, que representa el caso de fibras cohomogeneizadas con carbonato de calcio al 100% en peso.

10 A bajas velocidades de cizallamiento, la viscosidad disminuye progresivamente a medida que aumenta el cizallamiento hasta una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 18 000 s<sup>-1</sup>. Al disminuir posteriormente de forma lenta las velocidades de cizallamiento, se pueden observar viscosidades menores que las correspondientes velocidades de cizallamiento en la etapa de aumento anterior, en donde la viscosidad ahora permanece siempre más baja que las viscosidades en la etapa anterior, y menor que la viscosidad de la combinación y la muestra 1 de sólo pulpa, en condiciones de cizallamiento similares.

Este comportamiento no sólo muestra las bajas viscosidades, que se pueden conseguir de acuerdo con la invención, sino que también es una clara indicación de la formación de un gel.

15 5.3 SEM

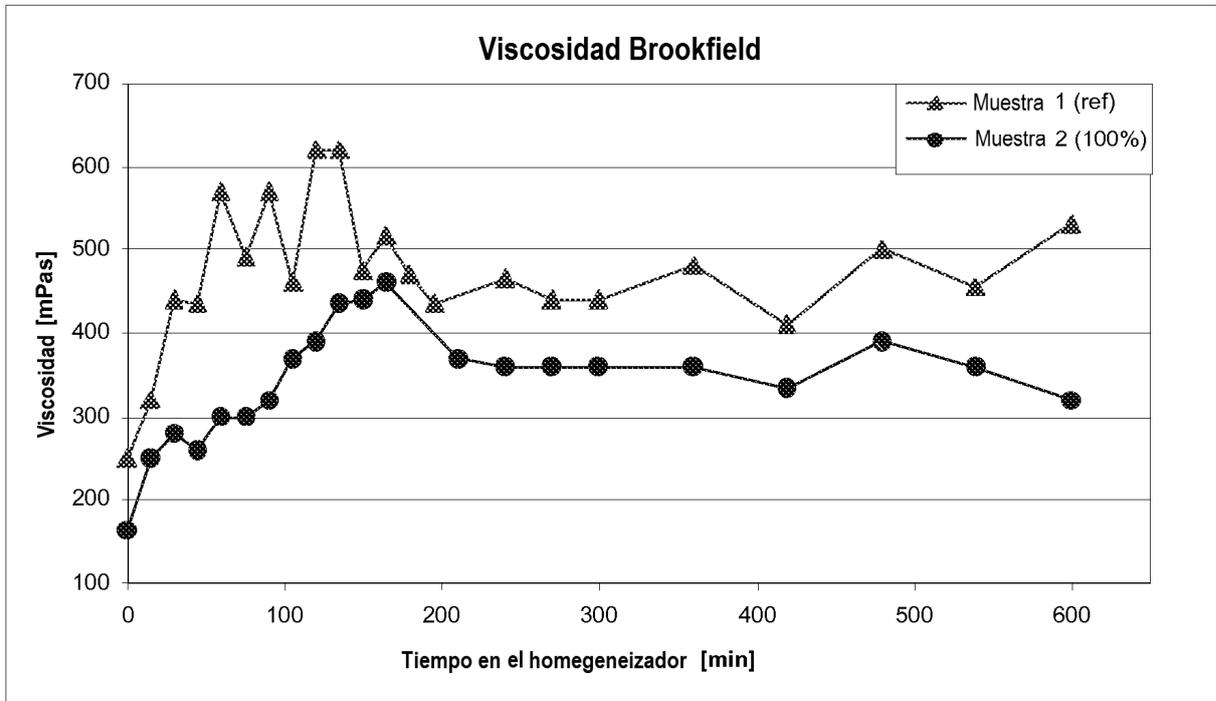
20 Al comparar la Figura 4a (con referencia a la muestra 1) y la Figura 4b (con referencia a la muestra 2) antes de la homogeneización, respectivamente, con las Figuras 5a y 5b después de 2 horas de homogeneización, respectivamente, y las Figuras 6a y 6b después de 10 horas de homogeneización, respectivamente, se puede observar que las fibras de pulpa se vuelven más finas con el creciente tiempo de homogeneización, y sin pretender supeditación alguna a esta teoría, parece que después de lograr una cierta finura de las fibrillas, estas envuelven las partículas de carbonato y forman una especie de capa sobre las partículas de carbonato.

**REIVINDICACIONES**

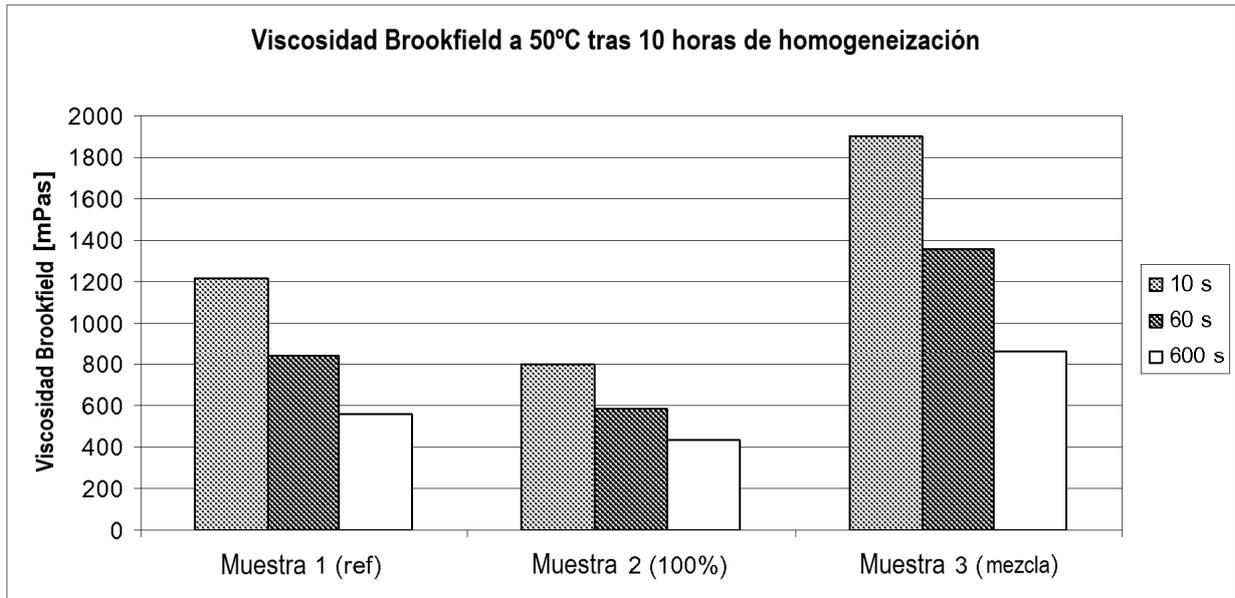
1. Un procedimiento para la producción de geles de celulosa nanofibrilar, caracterizado por las etapas de:
  - (a) proporcionar fibras de celulosa;
  - (b) proporcionar al menos un material de carga y/o pigmento;
  - 5 (c) combinar las fibras de celulosa y el al menos un material de carga y/o pigmento;
  - (d) fibrilar las fibras de celulosa en un medio acuoso en presencia del al menos un material de carga y/o pigmento, hasta que las fibras se descompongan al menos parcialmente formando fibrillas primarias y un gel de celulosa nanofibrilar, en donde la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad de la mezcla dependiente de la velocidad de cizallamiento, en donde la disminución de la viscosidad de la mezcla tras un aumento por etapas de la velocidad de cizallamiento es más pronunciado que el aumento de viscosidad correspondiente tras una reducción por etapas posterior de la velocidad de cizallamiento sobre al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero.
2. El procedimiento 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 materiales de carga y/o pigmentos.
3. El procedimiento 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 mezclas de los mismos.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, preferiblemente, con un contenido de sólidos de 0,2 a 35% en peso, más preferiblemente de 0,25 a 10% en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, en especial de 1 a 4% en peso, lo más preferible de 1,3 a 3% en peso, por ejemplo, 1,5% en peso.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material de carga 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 mezclas de los mismos.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el material de carga y/o pigmento se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, que tiene una estructura vaterítica, calcítica o aragonítica cristalina; carbonato de calcio molido natural, preferiblemente, seleccionado de mármol, piedra caliza o creta; y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento 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 procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de material de carga y/o pigmento tienen un tamaño medio de partícula de 0,5 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,7 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , y lo más preferible, de 1,1 a 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 1,5  $\mu\text{m}$  o 3,2  $\mu\text{m}$ .
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material de carga 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, acrilamida o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y sales solubles de los mismos; o mezclas de los mismos.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la combinación de fibras y de al menos un material de carga y/o pigmento se lleva a cabo mediante la adición del material de carga y/o pigmento a las fibras en una o en varias etapas.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material de carga y/o pigmento se agregan en su totalidad o en parte, antes de o durante, la etapa de fibrilación (d), preferiblemente antes de la etapa de fibrilación (d).
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso de fibras a material de carga y/o pigmento, basado en el peso seco, es de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 1:5 a 5:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1, aún más preferiblemente de 1:2 a 2:1, y lo más preferible de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.
13. El procedimiento 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 procedimiento para la reducción de la viscosidad de los geles nanofibrilares, caracterizado porque los geles nanofibrilares se preparan mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Un gel de celulosa nanofibrilar obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o 14.
- 5 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 materiales de carga y/o pigmentos.
17. El uso del gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos o en  
10 aplicaciones de curación de heridas.

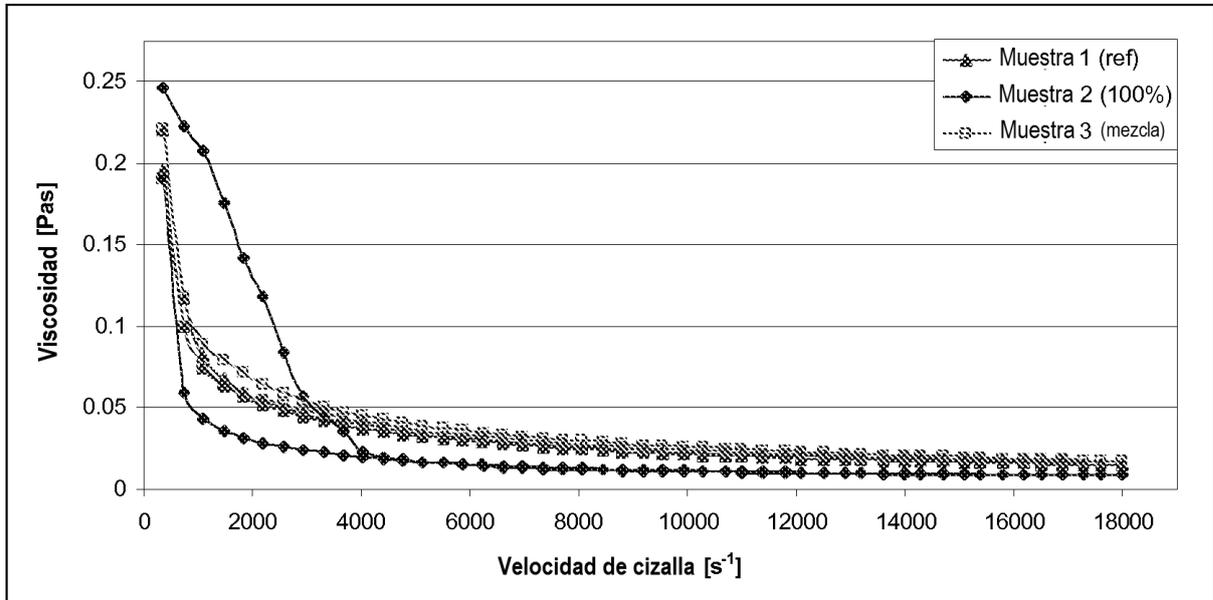
**Fig. 1**



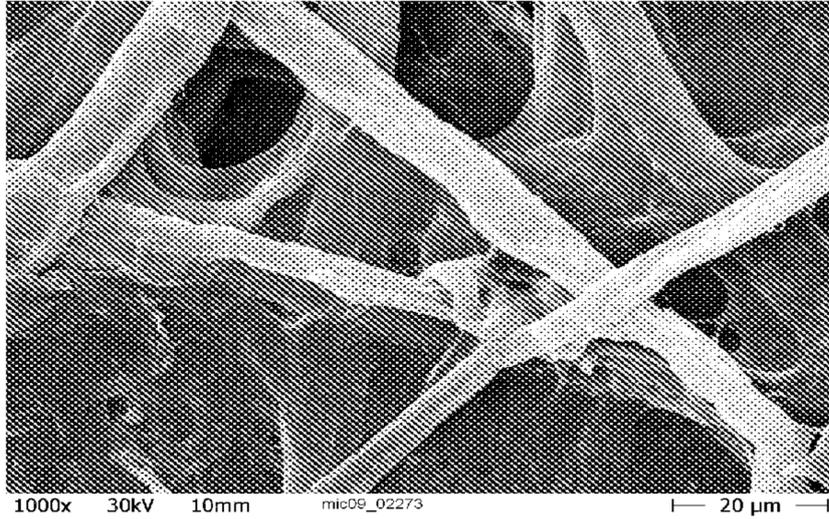
**Fig. 2**



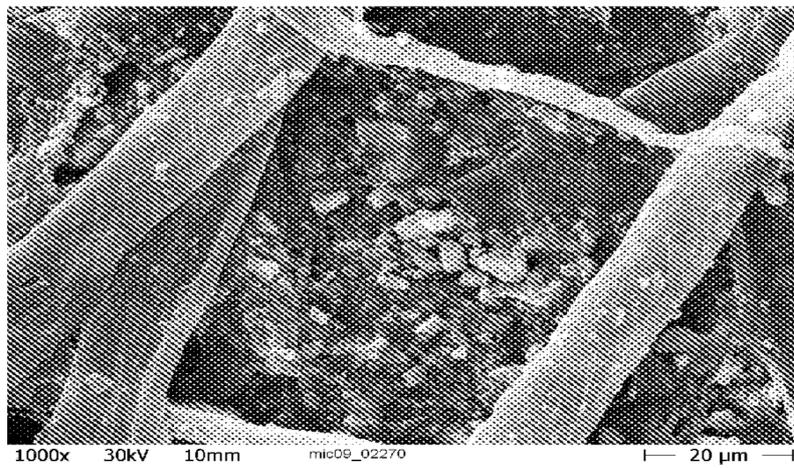
**Fig. 3**



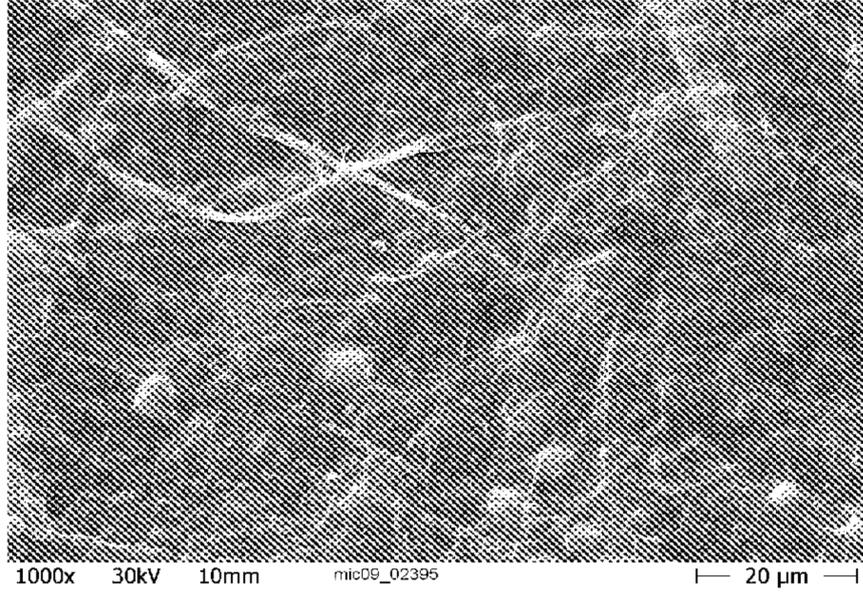
**Fig. 4a**



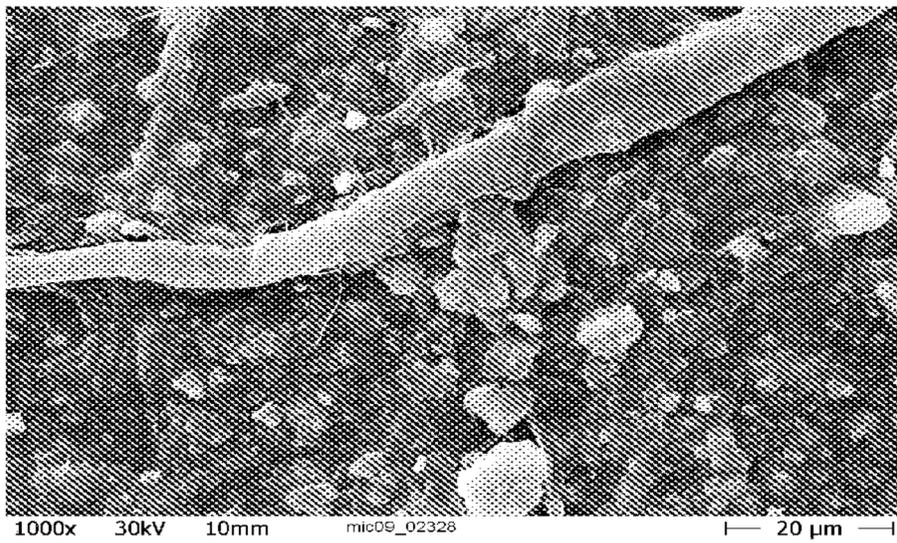
**Fig. 4b**



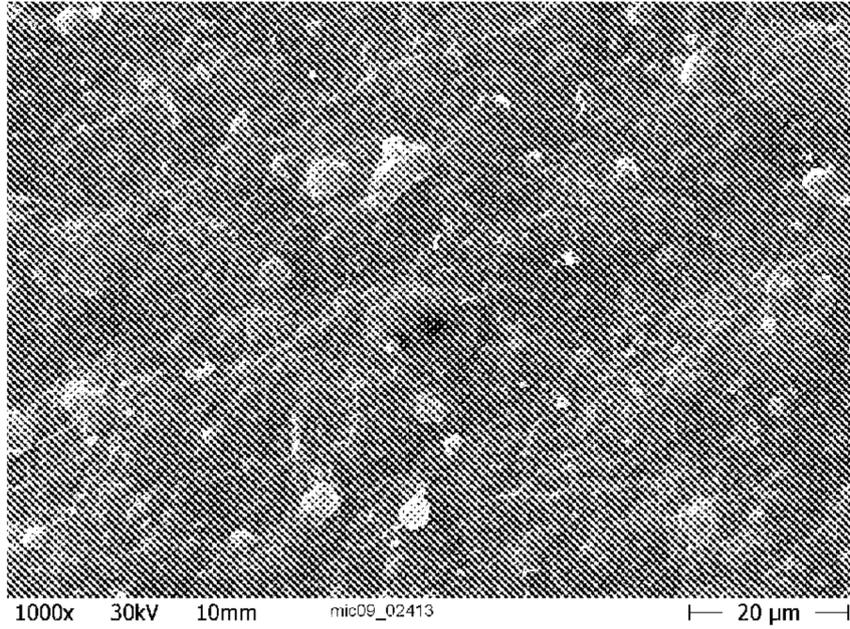
**Fig. 5a**



**Fig. 5b**



**Fig. 6a**



**Fig. 6b**

