

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 029**

51 Int. Cl.:

C08K 7/02 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2010 PCT/EP2010/001749**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2010 WO10105847**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2010 E 10710230 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2408857**

54 Título: **Microfibrillas de celulosa como agente liberador de aire**

30 Prioridad:

20.03.2009 EP 09004054

20.03.2009 US 161934 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2018

73 Titular/es:

BORREGAARD AS (100.0%)
Hjalmar Wessels vei 6
1721 Sarpsborg, NO

72 Inventor/es:

HOLTAN, SYNNOVE;
HANSEN, MICHAEL y
OVREBO, HANS HENRIK

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 665 029 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

Microfibrillas de celulosa como agente liberador de aire

La presente invención se refiere al uso de celulosa microfibrilada (MFC) como agente liberador de aire en composiciones viscosas que se someten a al menos una etapa de endurecimiento. El agente liberador de aire según la invención se añade antes de o durante la al menos una etapa de endurecimiento.

La presente invención también se refiere a una composición viscosa que comprende al menos (i) al menos un material de polímero que puede endurecerse en al menos una etapa de endurecimiento y (ii) al menos una celulosa microfibrilada.

La presente divulgación se refiere a un artículo que comprende un sustrato y una composición viscosa endurecida en el que dicha composición viscosa endurecida comprende (i) al menos un material de polímero que se ha endurecido en al menos una etapa de endurecimiento y (ii) al menos una celulosa microfibrilada.

La densidad de poros por área en la superficie de la composición que se ha endurecido es menor de 100 poros/cm², preferiblemente menor de 10 poros/cm², todavía más preferiblemente menor de 1 poro/cm².

Antecedentes de la invención

Un problema común de las composiciones viscosas que se someten a una etapa de endurecimiento, en particular una etapa de secado y/o curado es que una vez que se aplica la composición viscosa, por ejemplo se aplica sobre un sustrato o una superficie, puede quedar aire atrapado en el interior de la composición viscosa (o bien ocasionado por el procedimiento de aplicación o bien que ya está presente desde el inicio). Basándose en la viscosidad y el perfil de retención de la composición, el endurecimiento, por ejemplo secado y/o curado puede producirse más rápido que la liberación del aire atrapado. Esto conduce a burbujas o poros generalmente no deseados en el interior de o en la superficie de la composición final endurecida tal como se aplicó. Este problema se aplica, en particular, a pinturas, películas de polímero, adhesivos o recubrimientos de gel tal como se aplican sobre un sustrato/superficie.

Por tanto, el control del flujo es un problema y, en particular, la lenta difusión de aire fuera de la película/recubrimiento aplicado. La porosidad en composiciones viscosas curadas/secadas como resultado de inclusiones de aire introducidas durante el procedimiento de aplicación y/o pulverización, es decir un determinado nivel de porosidad basado en pequeñas burbujas de aire que se estabilizan en la película (húmeda) y no pueden difundir fuera de la composición antes de que se cure la película es un problema que puede agravarse, de hecho, por la presencia de algunos aditivos tixotrópicos que son beneficiosos por lo demás para el procedimiento de aplicación. Para reducir la inclusión de aire y, como consecuencia, la formación de poros, en muchos casos, debe añadirse un aditivo liberador de aire a la composición viscosa para reducir la formación de poros, en particular a una composición que también comprende un aditivo tixotrópico.

No se desea ningún tipo de porosidad en la capa final, puesto que los poros/burbujas tienden a reducir la calidad de la película (por ejemplo, tenacidad, brillo, estabilidad frente al tiempo, resistencia al agua, resistencia a la intemperie (UV), etc.). Las paredes de estos poros se descomponen gradualmente debido a la exposición a ozono y luz ultravioleta. También se acumulan microdesechos, contaminación y suciedad en los poros, acelerando el proceso de oxidación, corroyendo el recubrimiento desde su interior. La aparición de porosidad en composiciones viscosas tal como se aplicaron a un sustrato y tal como se curaron/secaron representa un problema general con respecto a la aplicación de dichas composiciones viscosas a sustratos, añadiendo un coste significativo en el trabajo de reparación y acabado.

El uso de algunos tipos de celulosa microfibrilada, con o sin modificaciones, como aditivo reológico en recubrimientos u otras composiciones viscosas se conoce en la técnica, por ejemplo a partir de los documentos WO 02/18486 y EP 726 356. Sin embargo, estas aplicaciones no se pronuncian con respecto al problema de formación de poros.

Según el documento WO 02/18486, celulosa insoluble hidrófila, en particular celulosa bacteriana, puede servir como "modificador reológico" para líquidos inmiscibles en agua. Los grupos hidroxilo en la superficie de las fibras de celulosa pueden estabilizarse en líquidos inmiscibles en agua mediante asociación con determinados coagentes a través de enlaces de hidrógeno. Las disoluciones resultantes tienen propiedades reológicas mejoradas, tales como estabilidad en suspensión a largo plazo de coloides y partículas para una vida útil ampliada, estabilidad mejorada en una gama de condiciones de temperatura, carácter altamente pseudoplástico bajo un cizallamiento aplicado, eficacia mejorada a pequeñas concentraciones y lo más significativamente, funcionalidad sin la presencia requerida de agua o un líquido hidrófilo. Según el documento WO 02/18486, la composición mejorada a nivel reológico comprende: (a) celulosa insoluble hidrófila; y (b) un coagente que puede formar enlaces de hidrógeno con dicha celulosa insoluble hidrófila, en la que dicho coagente es soluble en un líquido inmiscible en agua y se usa en aplicaciones industriales, incluyendo el uso en fluidos de perforación para petróleo, disolventes de pinturas, sistemas epoxídicos que contienen disolvente o libres de disolvente, lubricantes y grasas industriales, recubrimientos de polvo y película delgada y aceites vegetales.

Según el documento EP 726 356, se proporciona una celulosa microfibrilada novedosa y un procedimiento para su producción a partir de pulpa vegetal de paredes primarias, particularmente de pulpa de remolacha azucarera después de la extracción de sacarosa. La celulosa del documento EP 726 356 es una sustancia reofluidificante y tixotrópica que tiene propiedades físicas y químicas adecuadas en las que la celulosa consiste principalmente en celulosa asociada con una cantidad residual de pectinas o hemicelulosas que procuran propiedades físicas y químicas particulares, en particular una reactividad química muy alta, un área superficial accesible muy grande; excelente capacidad de retención de agua; alta capacidad de suspensión; y capacidad de espesamiento.

El documento FR 2 867 193 da a conocer composiciones de recubrimiento, de moldeo de material compuesto o de masilla que incluyen microfibrillas de celulosa modificadas en superficie que tienen una relación de longitud/diámetro superior a 20 y un diámetro promedio de 1-50 nm y se modifican físicamente con un compuesto anfífilo o se modifican químicamente con un compuesto que tiene una parte hidrófoba y un grupo que puede reaccionar con funciones de superficie de las microfibrillas.

Lu *et al.*, "Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxi composite applications", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, (20080119), vol. 49, n.º 5, páginas 1285 - 1296 dan a conocer celulosa microfibrilada que presenta una morfología de tipo "banda" y se modificó con tres agentes de acoplamiento diferentes: 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, y un agente de acoplamiento de titanato. Se incorporó la MFC en un sistema de resina epoxídica usando acetona como disolvente.

El documento WO 2005/056666 da a conocer compuestos poliméricos, incluyendo partículas de caucho, usados para recubrir diferentes superficies para garantizar una protección mecánica y anticorrosiva. Las partículas de caucho de los compuestos poliméricos se componen de partículas de caucho vulcanizado tratadas con ésteres y activadas con radiación UV.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición viscosa, en particular un sistema de resina, una pasta, un adhesivo, una capa de imprimación epoxídica, un recubrimiento de gel, una pintura, pieza moldeada de material compuesto, composición de masilla o mezcla de polímeros que minimiza o evita la formación o presencia de poros en la composición viscosa aplicada y endurecida. Según un objeto preferido, debe evitarse y/o minimizarse el uso de aditivos liberadores de aire disponibles comercialmente en composiciones viscosas.

Sumario de la invención

Este objeto (y otros) se resuelve(n) mediante el uso de celulosa microfibrilada como agente liberador de aire en composiciones viscosas que comprenden al menos un polímero que puede endurecerse.

En las mismas, la celulosa microfibrilada se añade a la composición viscosa antes de o durante la etapa de endurecimiento.

Este objeto / estos objetos también se resuelve(n) mediante una composición viscosa que comprende al menos (i) al menos un material de polímero que puede endurecerse en al menos una etapa de endurecimiento y (ii) al menos una celulosa microfibrilada.

Este objeto / estos objetos se aborda(n) mediante un artículo que comprende un sustrato y una composición viscosa endurecida en el que dicha composición viscosa endurecida comprende (i) al menos un material de polímero que se ha endurecido en al menos una etapa de endurecimiento y (ii) al menos una celulosa microfibrilada.

Tanto con respecto a la composición viscosa como al artículo, la densidad de poros por área en la superficie de la composición endurecida es menor de 100 poros/cm², preferiblemente menor de 10 poros/cm², todavía más preferiblemente menor de 1 poro/cm².

Según la presente invención, una "composición viscosa" es una composición que tiene una viscosidad a cizallamiento cero mayor de al menos diez veces la viscosidad de agua, es decir mayor de 10 mPa·s, preferiblemente mayor de 100 mPa·s, todavía más preferiblemente mayor de 500 mPa·s, todavía más preferiblemente mayor de 1.000 mPa·s.

"Viscosidad a cizallamiento cero" es la viscosidad medida en el límite de baja velocidad de cizallamiento, es decir la viscosidad que obtendrá en última instancia una composición cuando esté en reposo y sin perturbaciones. Se conocen bien las curvas de flujo y se usan habitualmente en la industria de las pinturas y los recubrimientos. A menos que se indique de otro modo, siempre que se mencione, el término "viscosidad" se refiere a viscosidades a cizallamiento cero que se miden en condiciones estándar, en particular a temperatura ambiente y presión ambiental. Las viscosidades medidas muy cerca de "cizallamiento cero" o tras alcanzar "cizallamiento cero" también son "viscosidades a cizallamiento cero" en el sentido de la presente invención.

Preferiblemente, con respecto a dicho artículo, dicha composición endurecida está presente como una película/capa o un recubrimiento de al menos 1 µm o al menos 5 µm o al menos 20 µm o al menos 100 µm de grosor y está presente sobre un sustrato. Todavía más preferiblemente, existen una superficie interior y una exterior, en las que la

superficie exterior, es decir la superficie dirigida hacia el observador en la aplicación pretendida, se usa como superficie de referencia.

Ejemplos de composiciones viscosas preferidas son: resinas, pastas, adhesivos, recubrimientos de gel, pinturas, piezas moldeadas de material compuesto, composiciones de masilla, capas de imprimación epoxídicas o mezclas de polímeros en general. Las mezclas de polímeros conducen preferiblemente a películas o materiales termoplásticos o termoestables.

Según la presente invención, la composición viscosa no comprende ningún aditivo tixotrópico adicional y/o ningún aditivo pseudoplástico adicional y/o ningún agente liberador de aire adicional distinto de celulosa microfibrilada. Según esta realización, la celulosa microfibrilada se usa como el único agente liberador de aire y/o como el único aditivo tixotrópico / aditivo pseudoplástico. Dado el hecho de que la adición de un aditivo tixotrópico y/o pseudoplástico tiene habitualmente un impacto negativo sobre la porosidad (es decir, aumenta la porosidad), es particularmente beneficioso el efecto sinérgico de usar MFC como agente liberador de aire y como aditivo tixotrópico.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la superficie de un recubrimiento de gel preparado según la presente invención (usando MFC como agente liberador de aire). La densidad de poros de superficie promedio es muy inferior a 1 poro/cm². Los cuadrados mostrados como retícula son de 1 cm x 1 cm.

La figura 2 muestra la superficie del mismo recubrimiento de gel que en la figura 1 con la única diferencia de que contiene sílice como aditivo convencional en vez de celulosa microfibrilada. En este caso, se hallaron más de 300 poros/cm² (visibles como puntos blanquecinos en la fotografía).

La figura 3 muestra la superficie de otra muestra de referencia (con sílice como aditivo tixotrópico, sin MFC) a mayor aumento (las barras laterales en blanco y negro indican 5 mm por cada lado). Para esta muestra, se contaron 632 poros/cm² en promedio.

La figura 4 muestra la superficie de una muestra de recubrimiento de gel preparada igual que la muestra de la figura 3, sin embargo, en este caso se usó MFC en vez de Si. MFC es el único agente liberador de aire y el único aditivo tixotrópico. En este caso, esencialmente no se hallaron poros (0,1 poros/cm²).

La figura 5 muestra la misma muestra presentada en la figura 4 con la única diferencia de que además de MFC, se añadió también un agente liberador de aire convencional. En este caso, se contaron 0,07 poros/cm², es decir las propiedades de liberación de aire de MFC no se ven afectadas (negativamente) por la adición de otros agentes liberadores de aire. Esto muestra la flexibilidad de los recubrimientos de gel según la presente invención hacia productos químicos tensioactivos.

Descripción detallada de la presente invención

“*Celulosa microfibrilada*” con el significado de la presente invención se refiere a fibras de celulosa de origen diverso. En particular, celulosa microfibrilada (MFC) según la presente invención es celulosa que se ha sometido a un tratamiento mecánico para aumentar su superficie específica y para reducir su tamaño en cuanto a la sección transversal y a la longitud, en la que dicha reducción de tamaño conduce a un diámetro de fibra en el rango nanométrico y una longitud de fibra en el rango micrométrico.

La celulosa microfibrilada según la presente invención puede no estar modificada con respecto a sus grupos funcionales o puede modificarse físicamente o modificarse químicamente o ambos.

La modificación química de la superficie de las microfibrillas de celulosa se obtiene preferiblemente mediante diversas posibles reacciones de grupos funcionales de superficie de las microfibrillas de celulosa y más particularmente de los grupos funcionales hidroxilo con un compuesto, preferiblemente mediante: reacciones de sililación, reacciones de eterificación, condensaciones con isocianatos, reacciones de alcoxilación con óxidos de alquileño, o reacciones de condensación o sustitución con derivados de glicidilo.

Las microfibrillas de celulosa también pueden modificarse mediante una ruta física, o bien mediante adsorción en la superficie, o bien mediante pulverización, o bien mediante recubrimiento, o bien mediante encapsulación de la microfibrilla. Pueden obtenerse microfibrillas modificadas preferidas mediante adsorción física de al menos un compuesto. La MFC también puede modificarse mediante asociación con un compuesto anfífilo (surfactante).

MFC puede estar presente sola o junto con MFC derivatizada y/o celulosa derivatizada, en particular éteres de celulosa y/o ésteres de celulosa.

Se describe la celulosa microfibrilada, en los documentos US 4 481 077, US 4 374 702 y US 4 341 807 entre otros. Según el documento US 4 374 702 (“Turbak”), la celulosa microfibrilada tiene propiedades distinguibles de celulosas conocidas previamente. La MFC según “Turbak” se produce haciendo pasar una suspensión líquida de celulosa a través de un orificio de pequeño diámetro en el que la suspensión se somete a una gran caída de presión y una

acción de cizallamiento a alta velocidad seguida por un impacto de desaceleración a alta velocidad, y repitiendo el paso de dicha suspensión a través del orificio hasta que la celulosa suspensión se convierte en una suspensión sustancialmente estable. El procedimiento convierte la celulosa en celulosa microfibrilada sin un cambio químico sustancial del material de partida de celulosa.

- 5 En el documento WO 2007/091942, se describe un procedimiento mejorado para obtener MFC particularmente homogénea.

La celulosa microfibrilada según la presente invención está caracterizada preferiblemente porque la anchura de fibra promedio ponderada en número, es decir, el diámetro (medido mediante obtención de imágenes por AFM) está en el intervalo de 5 nm a 100 nm, preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 60 nm, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 nm a 30 nm. El diámetro a escala nanométrica se logra preferiblemente por medio de las etapas de refinado y homogeneización, comentadas en más detalle a continuación, que conducen a una distribución particularmente estrecha y homogénea del diámetro de las fibras microfibriladas.

Según una realización preferida, el índice de retención de agua (WRV) de la celulosa microfibrilada según la presente invención determinado según SCAN-C62:00 (norma ISO 23714:2007) es mayor del 300%, preferiblemente mayor del 400%, más preferiblemente mayor del 500%. Estos altos WRV se logran, por ejemplo, por medio del procedimiento de fabricación descrito a continuación.

En principio, la materia prima para las microfibrillas de celulosa puede ser cualquier material celulósico, en particular madera, plantas anuales, algodón, lino, paja, ramio, bagazo (de la caña de azúcar), determinadas algas, yute, remolacha azucarera, cítricos, desechos de la industria de procesamiento de alimentos o cultivos energéticos o celulosa de origen bacteriano o de origen animal, por ejemplo de tunicados.

En una realización preferida, se usan materiales basados en madera como materias primas y la pasta de madera usada para microfibrilar tiene un contenido comparativamente alto de hemicelulosas para estabilizar la MFC para impedir una nueva agregación después de la desfibrilación. Preferiblemente, el contenido de hemicelulosa medido como el valor de S18 según la norma ISO 692:1982 es mayor del 3%, todavía más preferiblemente mayor del 4% (p/p).

La celulosa microfibrilada según la presente invención puede producirse según cualquier procedimiento conocido en la técnica. Preferiblemente, dicho método comprende al menos una etapa de pretratamiento mecánico y al menos una etapa de homogeneización. Dicha al menos una etapa de pretratamiento preferiblemente es o comprende una etapa de refinado.

30 Antes de la al menos una etapa de pretratamiento mecánico, o entremedias de al menos dos etapas de pretratamiento mecánico, o como etapa de pretratamiento mecánico, el (pre)tratamiento enzimático de la pasta de celulosa es una etapa adicional opcional que puede preferirse para algunas aplicaciones.

El propósito de la etapa de pretratamiento mecánico según el presente procedimiento para fabricar MFC es “batir” la pasta de celulosa para aumentar la accesibilidad de las paredes celulares, es decir aumentar el área superficial y, por tanto, aumentar el índice de retención de agua. Por tanto, en una realización preferida del presente procedimiento, en el pretratamiento mecánico, en particular en la fase de refinado, no tiene lugar microfibrilación o solo de manera limitada, es decir mientras se separan las fibras y se crea la superficie libre (con grupos OH accesibles), la dimensionalidad, en particular la longitud, de las fibras no cambia materialmente o solo se reduce hasta aproximadamente la mitad o menos.

40 En el refinador que se usa preferiblemente en la etapa de pretratamiento mecánico, se emplea(n) uno o dos disco(s) rotatorio(s), es decir la suspensión de pasta de celulosa se somete a fuerzas de cizallamiento.

En caso de realizarse un (pre)tratamiento enzimático, la enzima se añade preferiblemente después de al menos una etapa de refinado de este tipo.

45 El propósito de la etapa de homogeneización, que se implementa preferiblemente después de al menos una etapa de pretratamiento mecánico, es en realidad disgregar las fibras de celulosa en suspensiones de microfibrillas.

La celulosa así microfibrilada tiene preferiblemente una alta relación de aspecto, que corresponde a la razón de la longitud del haz de microfibrillas con respecto a su diámetro (L/D). Para ello, la suspensión de pasta se hace pasar preferiblemente a través de un homogeneizador (un homogeneizador de alta presión o un homogeneizador de baja presión) y se somete a una caída de presión forzando la suspensión de pasta entre superficies opuestas, preferiblemente orificios.

El término “orificio” significa una abertura o una boquilla o una válvula contenida en un homogeneizador adecuado para la homogeneización de celulosa.

En una realización preferida, la celulosa microfibrilada (MFC) como componente para la composición viscosa se somete a al menos una etapa de secado antes de añadirla a los demás componentes de la composición viscosa. La

al menos una etapa de secado se selecciona preferiblemente de secado por congelación, por pulverización o con rodillos; secado en un horno de convección, secado instantáneo o similar. Sin embargo, también puede usarse MFC no secada nunca como aditivo liberador de aire según la presente invención.

5 En una realización, se seca la MFC junto con al menos un aditivo. Según una realización preferida de la presente invención, dicho al menos un aditivo es un surfactante o una celulosa derivatizada, por ejemplo éteres de celulosa o ésteres de celulosa.

10 En una realización, se usan surfactantes como aditivos que van a usarse durante el secado. Se cree que el secado en presencia de un surfactante mejora la dispersión y dificulta la floculación de la MFC hidrófila en el disolvente (orgánico) y asegura la estabilidad frente a la sedimentación a lo largo del tiempo. Se prefieren surfactantes no iónicos.

Según una realización preferida de la presente invención, la razón de surfactante con respecto a MFC es preferiblemente no mayor de 3:1, preferiblemente no mayor de 1:1, todavía más preferiblemente no mayor de 1:3, preferiblemente no mayor de 1:7. Este último intervalo es particularmente ventajoso para pinturas como composiciones viscosas.

15 Según una realización, se realiza el secado por congelación de MFC (con o sin surfactantes y/o aditivos) para llegar a la MFC secada.

Con respecto a la composición viscosa, no existen restricciones con respecto al tipo de componentes o al número de componentes o la composición, siempre que la composición satisfaga el requisito de viscosidad a cizallamiento cero enumerado anteriormente, es decir tenga una viscosidad a cizallamiento cero al menos mayor de 10 mPa·s.

20 Una composición viscosa preferida según la presente invención es un recubrimiento de gel. Los recubrimientos de gel son recubrimientos que se basan preferiblemente en resina epoxídica o de poliéster insaturado aplicada como capa exterior protectora o decorativa sobre un sustrato, preferiblemente sobre materiales compuestos termoestables pero también sobre materiales termoplásticos. Los recubrimientos de gel se curan para formar polímeros reticulados y normalmente se respaldan con matrices de polímero de material compuesto, a menudo mezclas de resina de poliéster y fibra de vidrio o resina epoxídica con fibras de vidrio y/o de carbono. Los recubrimientos de gel están diseñados para ser duraderos, proporcionando resistencia a la degradación por ultravioleta y a la hidrólisis, en particular la formación de ampollas en agua. Los recubrimientos de gel como todas las composiciones viscosas según la presente invención comprenden preferiblemente al menos un pigmento que proporcionan el color de acabado al sustrato.

30 Los recubrimientos de gel se usan normalmente para recubrir cuerpos de material compuesto usados en aplicaciones marítimas (buques) pero también para carrocerías de coches, partes de aerogeneradores o partes de GUP/resina epoxídica en general. Pueden usarse recubrimientos de gel especializados para fabricar los moldes que se usan a su vez para fabricar componentes. Estos requieren niveles muy altos de durabilidad para superar las tensiones mecánicas y térmicas que se encuentran durante los procedimientos de curado y desmoldeo.

35 Otra composición viscosa preferida según la presente invención es un recubrimiento o una composición de pintura. Según la presente invención, un recubrimiento preferido es una pintura, un barniz, una laca u otro acabado usado para crear una capa protectora y/o decorativa sobre un sustrato. Otros recubrimientos pueden ser adhesivos, capas de imprimación o capas protectoras.

40 Según la presente invención, una pintura es cualquier composición líquida, licuable o de masilla que después de la aplicación a un sustrato en una capa delgada se convierte en una película sólida opaca o transparente. El grosor de dicha película en estado sólido es de al menos 1 μm o al menos 5 μm o al menos 20 μm o al menos 100 μm .

45 Los grosores preferidos para capas de imprimación son de al menos 2 μm a 5 μm . Los grosores de película preferidos para recubrimientos de pintura en aplicaciones automotrices decorativas son de 20 μm a 40 μm . Los recubrimientos de polvo preferidos tienen grosores de 50 μm a 100 μm . Los grosores preferidos para recubrimientos de pintura decorativos sobre paredes (interiores) son de 100 μm a 500 μm .

Un componente de un recubrimiento o una pintura es el aglutinante. El aglutinante, o resina, es el verdadero componente de formación de película de la pintura o el recubrimiento. Preferiblemente un aglutinante es o comprende un polímero.

50 Preferiblemente, un aglutinante es un componente sólido en un recubrimiento que mantiene el pigmento u otras partículas (carga) en suspensión y los une al sustrato. Preferiblemente, un aglutinante comprende resinas (por ejemplo, aceites, resina alquídica, látex). Un aglutinante de resina alquídica es una resina sintética modificada con aceite. Un recubrimiento de resina alquídica es un recubrimiento que contiene resinas alquídicas en el aglutinante.

55 El aglutinante confiere preferiblemente adhesión, aglutina los pigmentos entre sí, e influye en propiedades tales como potencial de brillo, durabilidad exterior, flexibilidad y tenacidad. Estas son propiedades que normalmente se ven afectadas adversamente por la formación de burbujas o poros.

Los aglutinantes pueden clasificarse según su mecanismo de secado o curado respectivo (es decir, mecanismo de endurecimiento). Los mecanismos de secado o curado a modo de ejemplo son evaporación del disolvente, reticulación oxidativa, polimerización catalizada o coalescencia. Estos mecanismos de secado y curado y otros son posibles mecanismos para la etapa de endurecimiento según la presente invención.

- 5 Los aglutinantes incluyen resinas sintéticas o naturales tales como materiales acrílicos, poliuretanos, poliésteres, resinas de melamina, resina epoxídica o aceites. Tales aglutinantes pueden usarse en cualquiera de las composiciones viscosas según la presente invención.

Un ejemplo de un recubrimiento/pintura es un recubrimiento/pintura en emulsión (dispersión). Una pintura/recubrimiento en emulsión comprende preferiblemente resinas que se suspenden (dispersan) en agua y fluyen junto con la ayuda de un emulsionante.

Un ejemplo de un recubrimiento/pintura es pintura de látex. Una pintura de látex es una dispersión de base acuosa de partículas de polímero submicrométricas. El término "látex" en el contexto de pinturas significa preferiblemente una dispersión acuosa; el caucho de látex (la savia del árbol del caucho que se ha denominado históricamente látex) no es necesariamente un componente. Estas dispersiones se preparan mediante polimerización en emulsión. Las pinturas de látex se curan mediante un procedimiento denominado coalescencia en el que el primer lugar se evapora el agua, y luego el disolvente en trazas, o coalescente, y reúnen y ablandan las partículas de aglutinante de látex y las fusionan en estructuras en red unidas de manera irreversible.

Las pinturas que se curan mediante reticulación oxidativa son preferiblemente recubrimientos en envase único para los que, cuando se aplican, la exposición al oxígeno del aire inicia un procedimiento que reticula y polimeriza el componente de aglutinante. Los esmaltes de resina alquídica clásicos se encuentran dentro de esta categoría.

Las pinturas que se curan mediante polimerización catalizada son generalmente recubrimientos en dos envases que polimerizan por medio de una reacción química iniciada mezclando la resina y el endurecedor y que se curan mediante la formación de una estructura de plástico duro. Dependiendo de la composición, puede ser necesario secarlos en primer lugar, mediante evaporación del disolvente. Las resinas epoxídicas o los poliuretanos en dos envases clásicos se encuentran dentro de esta categoría.

Todavía otras películas se forman mediante el enfriamiento del aglutinante, que es aún otro modo de endurecimiento. Por ejemplo, las pinturas encáusticas o a la cera son líquidas cuando están calientes, y se endurecen con su enfriamiento. En muchos casos, vuelven a ablandarse o se licuan si vuelven a calentarse.

Una pintura preferida según la presente invención es pintura de polímero, en particular una pintura compuesta por resina acrílica o resina vinílica, o una combinación de ambas resinas, en forma líquida con agua como base. Dicha composición se extiende en una capa y se evapora el agua para dejar una película de plástico continua, flexible e impermeable.

La pintura acrílica es pintura de secado rápido que contiene pigmento en suspensión en una emulsión de polímero acrílico. Las pinturas acrílicas pueden diluirse con agua, pero se vuelven resistentes al agua cuando se secan.

La aplicación de una composición viscosa, en particular pinturas, adhesivos y recubrimientos de gel, sobre un sustrato puede lograrse, por ejemplo, mediante técnicas de cepillado o de pulverización. Para garantizar propiedades de rendimiento ventajosas, en particular con respecto a la facilidad de aplicación, pero también con respecto al almacenamiento a largo plazo, el curado y la compatibilidad con el sustrato, se desea particularmente un perfil de viscosidad tixotrópico (dependiente del cizallamiento y el tiempo) para la composición viscosa.

Según la técnica, se aplican sílice pirogénica y/o aditivos tixotrópicos (tales como glicoles modificados) en composiciones viscosas para lograr un perfil de viscosidad deseado. Se supone que la sílice pirogénica y/o arcilla y/u otros aditivos reológicos forman una red tridimensional de enlaces entre grupos polares presentes en la composición viscosa. Se espera que estos enlaces (débiles) se rompan, dando como resultado por tanto una viscosidad reducida una vez que actúan fuerzas de cizallamiento sobre la composición viscosa. Se restablecen los enlaces una vez que se detiene el impacto de las fuerzas de cizallamiento, restaurándose por tanto la alta viscosidad.

En la siguiente descripción de composiciones viscosas preferidas, a menos que se indique explícitamente de otro modo, ha de entenderse que los intervalos en porcentaje facilitados para los componentes de la composición viscosa significan el porcentaje en peso con relación al peso global de la composición. Además, a menos que se indique de otro modo, se pretende que la composición viscosa sea la composición que está lista para endurecerse, es decir una composición viscosa antes de su aplicación pretendida y, en particular, antes del curado/secado/enfriamiento.

En caso de que la composición viscosa según la presente invención sea un recubrimiento de gel, dicha composición comprende preferiblemente del 10% en peso al 80% en peso de polímero que puede endurecerse tras el curado, enfriamiento y/o secado. Según una realización preferida, la composición viscosa comprende del 20 al 70% en peso de dicho polímero.

En una realización preferida, la composición viscosa es una composición de recubrimiento de gel que comprende preferiblemente del 10% en peso al 80% en peso de resina epoxídica o poliéster insaturado, preferiblemente poliéster insaturado. Según una realización preferida, la composición de recubrimiento de gel comprende del 20 al 70% en peso de la resina epoxídica o el poliéster insaturado.

- 5 En caso de que la composición viscosa sea un recubrimiento de gel, se halló que cantidades comparativamente pequeñas de MFC del 0,3% al 2% en peso o del 0,6% al 1,5% en peso o del 0,8% al 1,3% en peso son suficientes para lograr las propiedades beneficiosas de liberación de aire y tixotrópicas. En caso de que la composición viscosa sea un recubrimiento de gel, preferiblemente, la cantidad de MFC usada es menor que la cantidad de sílice que se usaría en la misma composición para lograr el efecto tixotrópico deseado, es decir es menor que el valor empleado
10 normalmente del 2% para sílice tal como se conoce en la técnica.

En caso de que la composición viscosa según la presente invención sea una pintura o un recubrimiento o un adhesivo, dicha composición comprende preferiblemente del 10% en peso al 99,9% en peso o del 30% en peso al 99,9% en peso o del 50% en peso al 98% en peso o del 40% en peso al 70% en peso de polímero que puede endurecerse.

- 15 La composición viscosa según la presente invención comprende desde el 0,1% hasta el 2% en peso de celulosa microfibrilada.

- Según una realización preferida, la composición viscosa comprende adicionalmente del 1% al 50% en peso de cargas y/o pigmentos, preferiblemente del 4% al 20% en peso de cargas y/o pigmentos. En una realización preferida, las cargas componen del 5% al 20%, mientras que los pigmentos componen del 15% al 25% de la composición viscosa total. Las composiciones viscosas sin ninguna carga y/o pigmento también están incluidas en la presente invención.
20

- Otro componente que puede estar presente en la composición viscosa es al menos un disolvente orgánico. En principio, puede usarse cualquier disolvente conocido habitualmente, por ejemplo acetona, estireno, metil etil cetona, xileno o hexano. Para recubrimientos o pinturas que contienen agua, está presente agua o un disolvente compatible con agua en vez de o además del disolvente. Se prefieren los disolventes próticos en este contexto.
25

- El uso de MFC como agente liberador de aire se prefiere particularmente en composiciones viscosas que comprenden pigmentos, en particular el 1% o más, preferiblemente el 10% o más de pigmentos y/o cargas. Esto se debe a que los poros en la superficie son particularmente molestos (puesto que son visibles) para superficies pigmentadas. Por consiguiente, se prefieren composiciones viscosas que comprenden el 1% o más, preferiblemente el 10% o más de pigmentos y/o cargas. Según una realización preferida, la composición viscosa comprende del 1% al 30% de pigmentos, preferiblemente del 10% al 25% de pigmentos. Sin embargo, composiciones transparentes que no comprenden cargas y/o pigmentos también forman parte de la presente invención.
30

- La composición viscosa tal como se describió anteriormente se aplica preferiblemente a un sustrato, por ejemplo por medio de pulverización o cepillado. Después de la aplicación, la composición viscosa se endurece al menos parcialmente. El producto final de este procedimiento es un artículo que comprende preferiblemente un sustrato y una película endurecida sobre el mismo. Sin embargo, dicho artículo también puede componerse total o principalmente por la composición viscosa endurecida según la presente invención.
35

La composición viscosa endurecida comprende (i) al menos un material de polímero que se ha endurecido en una etapa de secado, enfriamiento y/o curado y (ii) al menos una celulosa microfibrilada.

- 40 En las mismas, la densidad de poros por área en la superficie de la composición endurecida es menor de 100 poros/cm², preferiblemente menor de 10 poros/cm², todavía más preferiblemente menor de 1 poro/cm².

Preferiblemente, dicha composición endurecida está presente como una película/capa de al menos 1 µm o al menos 5 µm o al menos 20 µm o al menos 100 µm de grosor y está presente sobre un sustrato.

- 45 No existen restricciones con respecto al sustrato. Sustratos preferidos son cuerpos termoestables o termoplásticos, cuerpos moldeados, sustratos de material compuesto, cuerpos conformados o láminas planas. El sustrato comprende preferiblemente metal, plásticos, madera o materiales compuestos, en particular materiales compuestos reforzados con fibra, o combinaciones de estos materiales.

- El artículo según la presente divulgación se usa preferiblemente en aplicaciones marítimas (buques, plataformas, dispositivos flotantes, aerogeneradores), aplicaciones de transporte (piezas y carrocerías de coches, piezas y carrocerías de camiones), aplicaciones arquitectónicas en las que es esencial la resistencia al medio ambiente, aplicaciones decorativas en general, tanto en entornos domésticos como industriales, protección a la intemperie, protección frente a la abrasión y similares.
50

Ejemplos

Se prepara una composición viscosa según la presente invención mezclando resina (resina epoxídica o de poliéster

insaturado) con del 0,8% al 1,3% de la celulosa microfibrilada descrita anteriormente. Se añade la celulosa microfibrilada mezclándola en la resina viscosa. Esta composición viscosa a modo de ejemplo puede usarse como recubrimiento de gel.

La adición de los componentes se produce en el orden: poliéster, MFC, carga, disolvente, otros aditivos, pigmentos.

- 5 A menos que se indique de otro modo, los porcentajes pretenden indicar el porcentaje en peso por peso global de la composición viscosa.

A modo de ejemplo, la siguiente composición global típica de recubrimiento de gel es según la presente invención:

Resina de poliéster insaturado:	55% (p/p)
Producto de MFC (secado, opcionalmente modificado):	del 0,8% al 1,5%
Talco:	5%
Estireno:	del 16% al 20%
Cobalto:	0,3%
Inhibidor:	0,05%
Acelerador:	0,1%
Pasta de pigmento:	del 15% al 25%

- 10 La adición de MFC al poliéster va seguida por mezclado durante 10 min a de 1500 rpm a 2000 rpm. Entonces se añade el talco y se mezcla hasta que se dispersa (aproximadamente 10 min de tiempo de mezclado) seguido por una dilución gradual con estireno durante aproximadamente 2 min a 5 min. Luego se añaden el sistema de curado y, como último componente, la pasta de pigmento.

- 15 Para los ejemplos comparativos facilitados a continuación, se preparó un recubrimiento de gel de referencia correspondiente a los recubrimientos de gel basados en sílice conocidos en la técnica. En esencia, los componentes son los mismos con la excepción del uso de sílice y un aditivo liberador de aire disponible comercialmente en vez de MFC. El recubrimiento de gel de referencia a modo de ejemplo se formula específicamente de la siguiente manera:

Resina de poliéster insaturado:	55% (p/p)
Sílice pirogénica	2%
Talco:	5%
PEG (polietilenglicol)	0,3%
Aditivo liberador de aire BYK-022 (antiespumante de silicona):	0,5%
Estireno:	del 16% al 20%
Cobalto:	0,3%
Inhibidor:	0,05%
Acelerador:	0,1%
Pasta de pigmento:	del 15% al 25%

- 20 Se añade sílice al poliéster mientras se mezcla. Se añade talco del mismo modo. Después de añadir PEG, el poliéster se espesa adicionalmente, y se mezcla con alto cizallamiento durante aproximadamente 5 minutos. Se mide el tamaño de partícula de los agregados mediante un "grindómetro". Los agregados en el recubrimiento de gel después del mezclado de alto cizallamiento deben ser de 30 μm a 70 μm ; si no, la superficie aparecerá rugosa. Tiempos de mezclado más prolongados proporcionan agregados más pequeños. Durante el mezclado, la temperatura no debe superar los 45°C dado el riesgo de gelificación. Luego se mezcla el resto de los componentes, excepto el aditivo liberador de aire, en el poliéster. Se añade el aditivo liberador de aire después de la dilución del recubrimiento de gel hasta la viscosidad correcta.

Resultados y procedimientos de prueba

- 25 Se realizaron pruebas y mediciones comparativas usando una composición de recubrimiento de gel como la composición viscosa según la presente invención tal como se describió anteriormente y comparando el rendimiento de esta composición viscosa con el rendimiento de una composición de recubrimiento de gel basado en sílice conocida en la técnica. Se realizaron todas las pruebas comentadas a continuación en condiciones estándar, en particular a temperatura ambiente y presión ambiental.
- 30 Se realizaron mediciones de viscosidad de las composiciones viscosas en función del tiempo y/o el cizallamiento (curvas de cizallamiento) en un reómetro de tensión controlada Physica UDS 200 usando una geometría de placa-placa (50 mm).

- 35 Las composiciones viscosas investigadas en este caso eran pseudoplásticas y tixotrópicas. Con el fin de realizar un examen rápido y reproducible de estas propiedades tixotrópicas, se desarrolló un método de cizallamiento. Se desarrolló el método usando el recubrimiento de gel de referencia (basado en sílice). En este método, en primer lugar se aumentó la velocidad de cizallamiento desde 0,1 s^{-1} hasta 1.000 s^{-1} y luego se disminuyó directamente desde 1.000 s^{-1} hasta 0,1 s^{-1} . El método produjo resultados reproducibles.

Se midió el tiempo para que el recubrimiento de gel empezase a gelificar (tiempo de gelificación) después de añadir el agente de curado mediante el siguiente procedimiento: se añadió peróxido al 1,5% (peróxido de metil etil cetona a del 30% al 40%, oxígeno activo al 9,1%) al recubrimiento de gel. Se mezclaron el recubrimiento de gel y el peróxido y se puso en un baño de agua a 23°C. Se registró el tiempo desde el mezclado del recubrimiento de gel hasta la gelificación alrededor de una varilla como el tiempo de gelificación.

Se sometieron a prueba las propiedades de pandeo de los recubrimientos de gel en el periodo entre la aplicación y el curado mediante el siguiente procedimiento: se añadió peróxido al 1,5% (peróxido de metil etil cetona a del 30% al 40%, oxígeno activo al 9,1%) al recubrimiento de gel. Se mezclaron el recubrimiento de gel y el peróxido y se aplicaron, formando 5 veces 2 franjas de diversos grosores de hasta 1.000 μm . Inmediatamente después de la aplicación, se puso el panel de prueba en posición vertical, con la franja de película más delgada en la parte superior, evitando un posible choque. Dependiendo de la tendencia al pandeo, convergieron las franjas independientes. Es importante mantener condiciones límite constantes tales como temperatura y tiempo desde la adición del agente de curado hasta la aplicación del recubrimiento.

Como medida de la calidad de la superficie, se evaluaron propiedades de agregación y brillo del recubrimiento de gel curado mediante el siguiente procedimiento: se añadió peróxido al 1,5% (peróxido de metil etil cetona a del 30% al 40%, oxígeno activo al 9,1%) al recubrimiento de gel. Se mezclaron el recubrimiento de gel y el peróxido y se aplicó una película con una cuchilla de colada de película con un hueco de 600 μm a una hoja de opacidad (en blanco y negro). Se dejó la hoja en posición horizontal para que se curasen. Se evaluaron la capacidad de cobertura, los agregados/flóculos y el brillo.

Para comparar el comportamiento de aplicación, se mezclaron los recubrimientos de gel con peróxido al 1,5% y se pulverizaron sobre placas planas verticales de fibra de vidrio y/o sobre placas horizontales de vidrio usando el sistema de aplicador AB IPG-8000 (Molnlycke, Suecia). Los grosores en húmedo de las capas pulverizadas fueron de 500 μm a 1.500 μm . Se estudiaron las propiedades de pulverización y la nivelación durante la prueba de pulverización. Para estudiar el pandeo, se aplicaron recubrimientos de gel sobre placas de vidrio usando un aplicador espiral, proporcionando un grosor de capa de 500 μm . Después del secado, se laminaron como respaldo los recubrimientos de gel para permitir pruebas adicionales.

Se determinó la densidad de poros por área de las composiciones viscosas endurecidas basadas en MFC y Si de la siguiente manera:

Se dibuja una retícula de tamaño global de 10 cm x 10 cm sobre la superficie del artículo endurecido, en el que dicha retícula es una matriz de 10 x 10 de cubos adyacentes de una longitud de 1 cm, respectivamente. Como resultado, se crean 100 áreas adyacentes de un tamaño de 1 cm^2 . Para cada uno de los 100 cuadrados, se cuenta el número de poros visibles en la superficie del artículo endurecido (por ejemplo, una película tal como se aplica sobre un sustrato) en el interior del cuadrado respectivo. Los poros son visibles a simple vista como pequeñas "burbujas". Para facilidad de identificación, en una realización preferida, puede determinarse el número de poros/burbujas con la ayuda de un microscopio óptico que tiene un aumento de 10x.

En caso de que no se considere suficiente el contraste entre los poros/burbujas y la composición viscosa endurecida, puede pulirse la capa de superficie superior. Este pulido de la capa de superficie, por ejemplo mediante pulido de 100 μm , 200 μm o similar, no afecta materialmente al número de burbujas perceptibles.

En cualquier modo de inspección, los poros aparecen claramente como puntos blanquecinos en el material viscoso endurecido circundante (pigmentado). Se cuentan los poros para cada uno de los 100 cuadrados de la retícula y se promedia el número de poros contados a lo largo de los 100 cuadrados dando como resultado un número promedio de poros por cm^2 , denominado "densidad de poros por área" en la totalidad de la presente solicitud.

Como resultado, se hallaron más de 300 poros por cm^2 para cada uno de los recubrimientos de gel de referencia basado en Si. La desviación estándar en este caso es de aproximadamente 20. En cambio, en los recubrimientos de gel basados en MFC preparados según la presente invención, el número de poros varía entre 0 y 0,8 poros por cm^2 teniendo una desviación estándar de aproximadamente 1,3. Se obtuvieron estos resultados esencialmente de manera independiente del grosor de la capa de recubrimiento de gel investigada y de manera independiente a si se eliminó o no el recubrimiento de superficie más superior (brillante) mediante pulido para una mejor inspección visual.

Puede observarse esta diferencia drástica en la calidad de superficie en las figuras 1 y 2.

En la figura 1, se muestra la superficie descrita anteriormente del recubrimiento de gel preparado según la presente invención (se incluye agente liberador de aire convencional, sin embargo no se incluye sílice, y, de la manera más importante, el 1,2% p/p de celulosa microfibrilada) y que tiene la retícula de referencia. Tal como puede observarse, el número promedio de poros por cuadrado (de 1 cm x 1 cm) es muy inferior a 1. De hecho, prácticamente no pueden observarse poros.

En cambio, en la figura 2, se muestra un recubrimiento de gel que se ha preparado exactamente de la misma manera con la misma composición, excepto en que no está presente celulosa microfibrilada sino sílice pirogénica y un agente liberador de aire. En este caso, el número de poros por cuadrado, en promedio, es muy superior a 100 (de

hecho, usando una ampliación conveniente, se cuentan más de 300 poros por cuadrado en promedio).

La figura 3 muestra la superficie de otra muestra de referencia (sílice como aditivo tixotrópico, sin MFC) a mayor aumento (las barras laterales en blanco y negro indican 5 mm para cada lado). En este caso, se contaron 632 poros/cm² en promedio.

- 5 La figura 4 muestra la superficie de una muestra de recubrimiento de gel preparado igual que la muestra de la figura 3, sin embargo, en este caso se usó MFC en vez de Si. MFC es el único agente liberador de aire y el único aditivo tixotrópico. En este caso, esencialmente no se hallaron poros (0,1 poros/cm²).

- 10 La figura 5 muestra la misma muestra presentada en la figura 4 con la única diferencia de que además de MFC se añadió también un agente liberador de aire convencional. En este caso, se contaron 0,07 poros/cm², es decir las propiedades de liberación de aire de MFC no se ven afectadas (negativamente) mediante la adición de otros agentes liberadores de aire. Esto muestra la flexibilidad de los recubrimientos de gel según la presente invención hacia productos químicos tensioactivos.

- 15 El efecto abrumador según la presente invención, es decir el que se evite casi completamente la formación de poros en una composición viscosa que se endurece es esencialmente independiente del tipo de aplicación de la composición viscosa. Sin embargo, con propósitos de comparación, se pulverizan las composiciones viscosas que van a compararse con respecto a su comportamiento de formación de poros sobre placas planas verticales de fibra de vidrio usando el aplicador IPG-8000. Debe ajustarse el grosor en húmedo de la capa pulverizada para que sea de aproximadamente 800 µm. Deben realizarse la pulverización y el examen en condiciones estándar, es decir a temperatura ambiente y presión ambiental. Las condiciones de endurecimiento/curado que se aplicarían normalmente al material viscoso deben cumplirse tanto para la muestra que contiene MFC como para la muestra comparativa. Estas son las condiciones que se cumplen en los ejemplos facilitados anteriormente y que conducen a las muestras presentadas en las figuras.

La tabla 1 a continuación resume los resultados obtenidos a partir de las mediciones y pruebas mencionadas anteriormente.

- 25 Tabla 1

	Recubrimiento de gel basado en MFC (según la invención)	Recubrimiento de gel basado en sílice (comparativo)
Viscosidad mediante cono y placa, 23°C (mPa·s)	> 300	> 250
Examen de superficie / densidad de poros por área (figuras 1 y 2)	Sin porosidad (0,4 poros/cm ²)	formación de "cráteres" en la superficie ~ 300 poros/cm ²
Figuras 3 a 5	Sin porosidad (0,1 poros/cm ²)	> 600 poros/cm ²

- 30 Se indica que el recubrimiento de gel según la invención tiene una mayor viscosidad mediante cono y placa que el recubrimiento de gel de referencia. El experto en la técnica esperaría que el número de poros (es decir, la densidad de poros por área) se elevase puesto que con un aumento de viscosidad queda atrapado más aire. Es otro testimonio de las propiedades superiores de liberación de aire de MFC que la densidad de poros por área disminuye drásticamente en contra de las expectativas.

- 35 Con respecto a las propiedades de aplicación de pulverización particularmente importantes, se mezclaron ambos recubrimientos de gel con peróxido al 1,5% y se pulverizaron usando el aplicador IPG-8000 hasta que se alcanzó un grosor de película en húmedo de aproximadamente 800 µm a ambos lados del molde (recipiente) de fibra de vidrio. Como observación adicional, los recubrimientos de gel basados en MFC eran más fáciles de pulverizar que el recubrimiento de gel basado en sílice de referencia, mostrando el efecto reológico superior de MFC.

- 40 De la manera más importante e inesperada, no se observaron poros en el material laminado curado para el recubrimiento de gel de MFC, mientras que se observaron muchos poros para el recubrimiento de gel basado en sílice convencional (véase "examen de superficie" en la tabla 1). De hecho, se cree que la presente composición viscosa que comprende celulosa microfibrilada no solo es el recubrimiento de gel con la menor porosidad conocido actualmente sino que se halló que ahora pueden lograrse recubrimientos de gel casi libres de poros. Esta ausencia de poros en la totalidad de la capa de recubrimiento se confirmó a diversas profundidades de penetración de la película endurecida aplicada mediante pulido de los materiales compuestos de recubrimiento de gel laminado. Mediante comparación, la muestra de referencia (basada en sílice) presenta un gran número de poros a todos los niveles de profundidad de película investigados (véanse figuras).

- 45 También se confirmó el efecto de liberación de aire de MFC tal como se muestra para las formulaciones dadas a conocer anteriormente de recubrimiento de gel basado en MFC para varias otras fórmulas con diversos tipos de polímeros y en un intervalo de temperatura de desde 15°C hasta 23°C. Una disminución de temperatura hasta 15°C aumenta la viscosidad. En contra de las expectativas, este aumento de viscosidad no condujo a un aumento perceptible de las burbujas.

Además, el uso de la formulación basada en MFC según la invención da como resultado recubrimientos de gel con mejor capacidad de pulverización que los recubrimientos de gel basados en sílice a niveles de viscosidad similares o incluso significativamente mayores.

- 5 Se realizaron pruebas de formación de ampollas (es decir, pruebas para determinar la resistencia de los recubrimientos de gel aplicados y curados frente a la exposición a agua) en un baño de agua a 50°C (inmersión total). Se muestran los resultados en la tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Espesor de recubrimiento de gel	Aparición de patrón de fibras	Aparición de ampollas de superficie	Aparición de formación de ampollas
	μm	horas	horas	horas
Recubrimiento de gel basado en MFC	500	1200	1200	2000
Muestra de referencia (recubrimiento de gel basado en sílice)	500	800	800	1600

- 10 Tal como puede observarse a partir de la tabla 2, el recubrimiento de gel basado en MFC fue más resistente a la formación de patrones de fibra, ampollas de superficie y formación de ampollas que el recubrimiento de referencia basado en sílice. Para el recubrimiento de gel basado en MFC, se produjo formación de ampollas después de 2.000 h en agua a 50°C, mientras que el convencional solo aguantó durante 1.600 h. Se cree que estas propiedades mejoradas son el resultado de la reducción significativa de la porosidad.

- 15 De forma global, las ventajas de la composición viscosa basada en MFC según la invención (en este caso: recubrimiento de gel) frente a la composición viscosa de referencia (basada en sílice; sin MFC) conocida en la técnica pueden resumirse tal como sigue:

- ausencia de porosidad de composiciones viscosas basadas en MFC endurecidas (es decir, mejores propiedades de liberación de aire de composiciones viscosas basadas en MFC);
- las composiciones viscosas basadas en MFC endurecidas son más resistentes a la formación de patrones de fibra, ampollas de superficie y formación de ampollas (inmersión total en agua a 50°C);
- 20 • normalmente, es necesaria una menor cantidad de MFC como aditivo (en particular, aditivo liberador de aire) que de sílice (del 0,8% al 1,3% de MFC frente al 2% de Si);
- se mejoran las propiedades de manipulación en almacén/fabricación (problemas de HES);
- las composiciones viscosas basadas en MFC muestran propiedades tixotrópicas y estabilidad comparables o mejores a/que la sílice, es decir MFC también actúa como aditivo tixotrópico / modificador reológico.

25

REIVINDICACIONES

1. Uso de celulosa microfibrilada como agente liberador de aire en una composición viscosa, en el que dicha composición viscosa comprende al menos un polímero que puede endurecerse en al menos una etapa de endurecimiento, en el que la celulosa microfibrilada se añade a la composición viscosa antes de o durante dicha al menos una etapa de endurecimiento y en el que la composición viscosa es una composición que tiene una viscosidad a cizallamiento cero mayor de 10 mPa·s a temperatura ambiente.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que la celulosa microfibrilada también se usa como aditivo pseudoplástico y/o tixotrópico de la composición viscosa.
3. Composición viscosa que comprende al menos:
 - (i) al menos un material de polímero que puede endurecerse en al menos una etapa de endurecimiento y
 - (ii) al menos una celulosa microfibrilada,
 caracterizada porque la cantidad de la al menos una celulosa microfibrilada es de desde el 0,1% hasta el 2% en peso, preferiblemente del 0,6 al 2% en peso, y se prefiere particularmente del 0,8 al 1,3% en peso, y en la que la composición viscosa no comprende ningún agente liberador de aire adicional distinto de celulosa microfibrilada.
4. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa es una composición que tiene una viscosidad a cizallamiento cero mayor de 100 mPa·s o mayor de 1.000 mPa·s.
5. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa comprende además al menos uno de los siguientes: agua, al menos un disolvente compatible con agua, al menos un pigmento o una carga, al menos una capa de imprimación, al menos un agente de curado.
6. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa comprende además al menos uno de los siguientes: al menos un disolvente orgánico, al menos un pigmento o una carga, al menos un agente de curado.
7. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa es un recubrimiento de gel que comprende del 10% en peso al 80% en peso de resina epoxídica o poliéster insaturado, preferiblemente un poliéster insaturado.
8. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa es una pintura o un recubrimiento o un adhesivo que comprende del 10% en peso al 99,9% en peso de un polímero que puede endurecerse, preferiblemente del 30% al 99,9% en peso.
9. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa no comprende ningún agente liberador de aire adicional distinto de celulosa microfibrilada.
10. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa no comprende ningún aditivo pseudoplástico y/o tixotrópico adicional distinto de celulosa microfibrilada.
11. Uso o composición viscosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición viscosa se selecciona del siguiente grupo que comprende: resinas, capas de imprimación epoxídicas, pastas, adhesivos, recubrimientos de gel, pinturas, piezas moldeadas de material compuesto, composiciones de masilla, mezclas de polímeros.

Figura 1

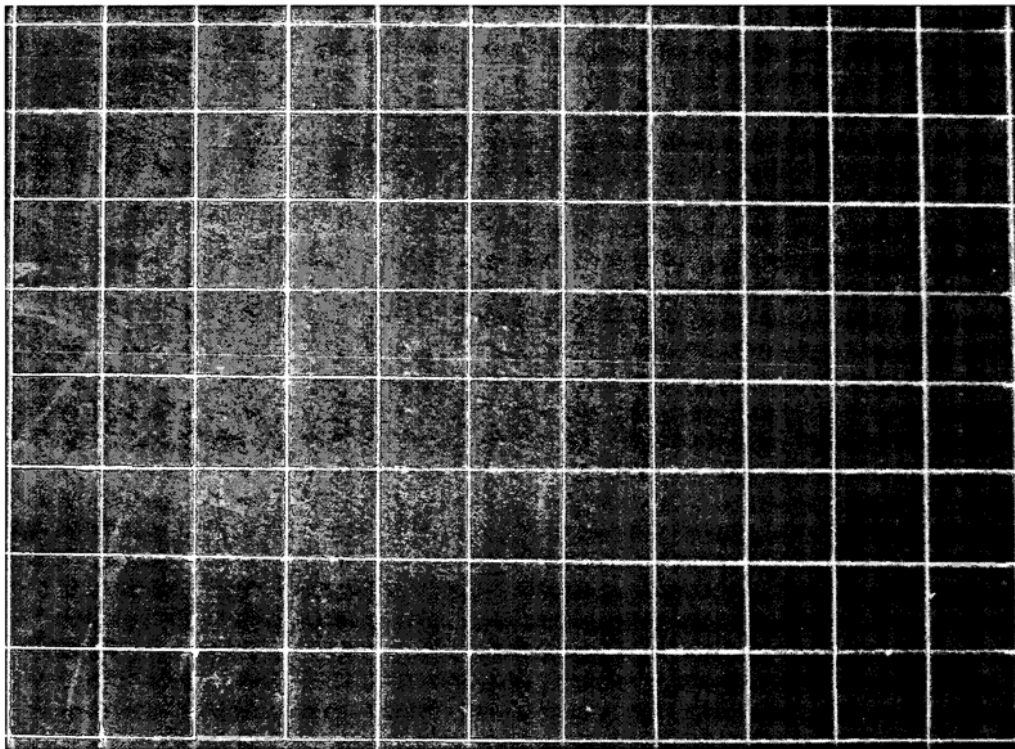


Figura 2

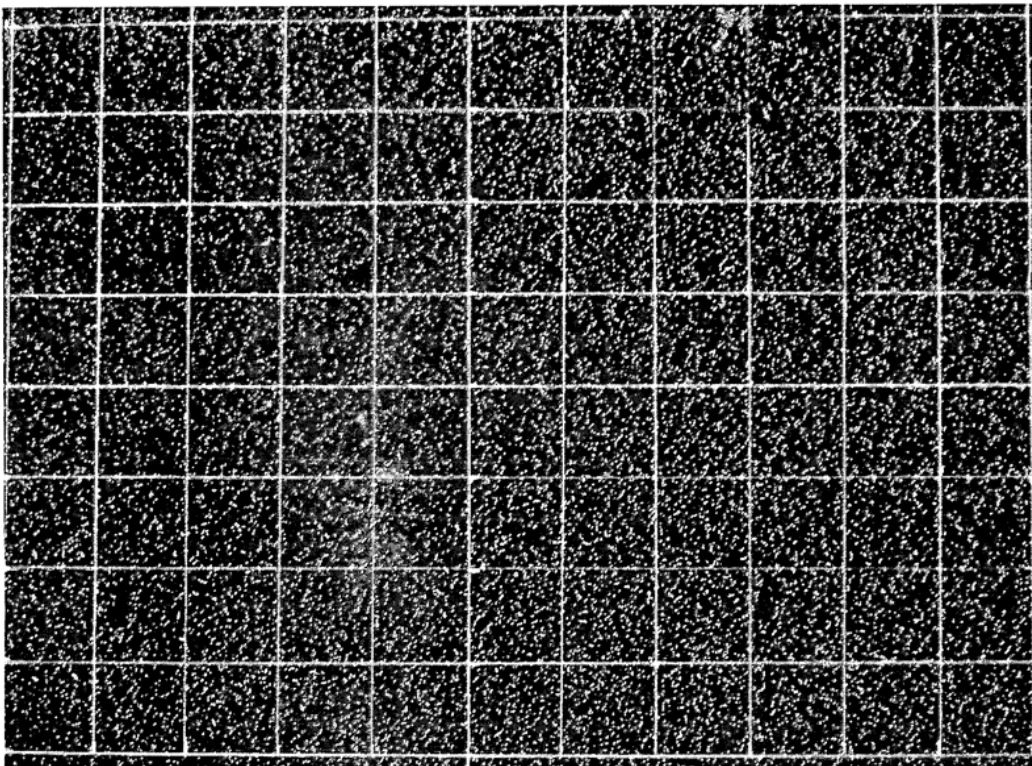


Figura 3

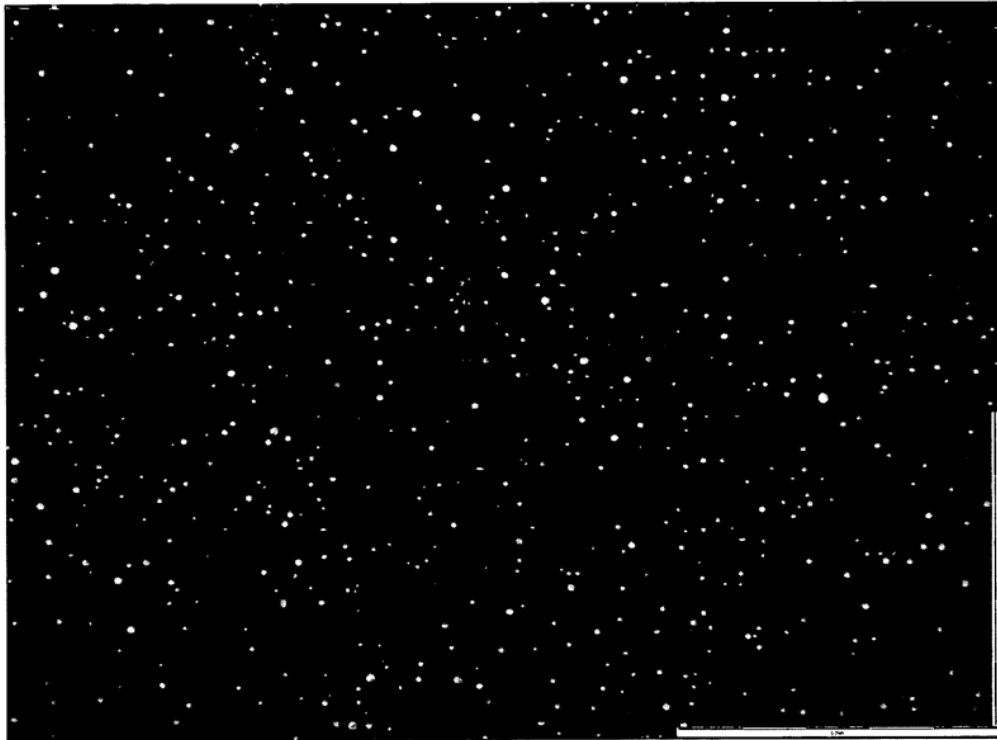


Figura 4

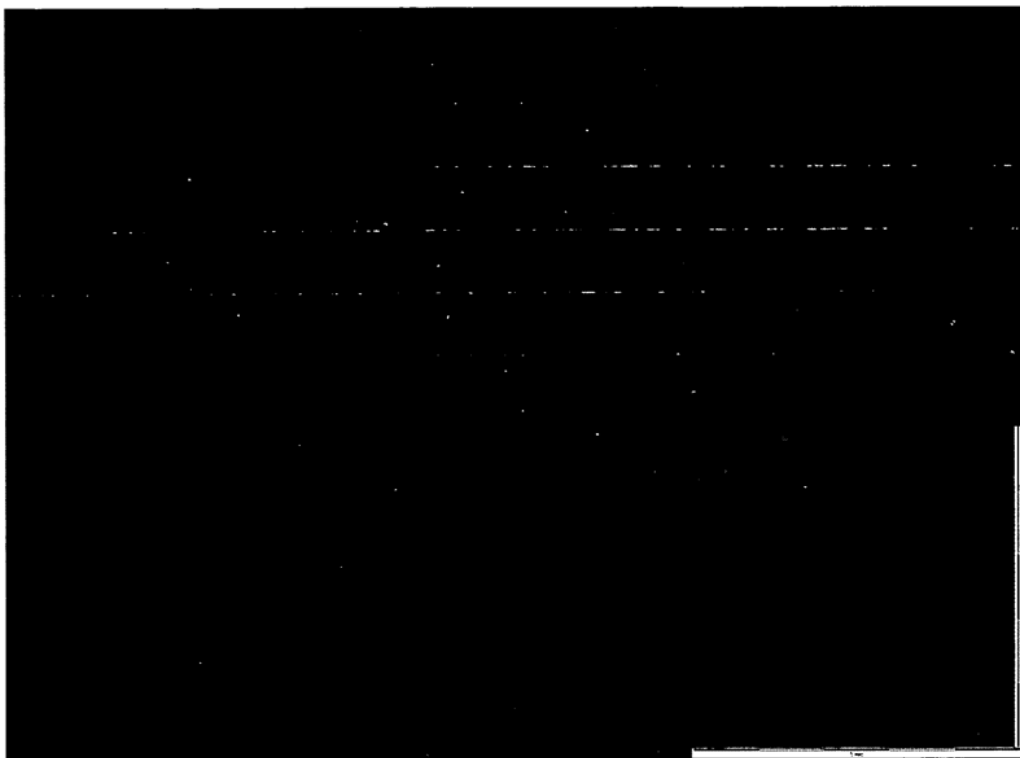


Figura 5

