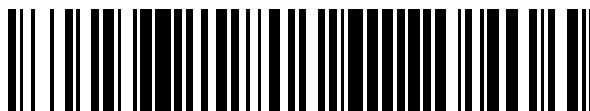


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 327**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/00** (2006.01)

**D21H 11/18** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

**C08L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 17188196 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3266931**

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

30 Prioridad:

**27.04.2010 EP 10161173**

**04.05.2010 US 343774 P**

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

**20.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes**

**ES 2 717 327 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de materiales compuestos basados en gel

### 5 Campo de la invención

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

### 10 Antecedentes de la invención

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

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

20

- Alta relación de resistencia con respecto al peso (alta resistencia a la tracción a baja densidad)
- Alta resistencia a la fluencia
- Alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas
- Alta firmeza

25

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

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

35

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

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

45

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

55 Por lo tanto, en la técnica anterior se conoce bien implementar polímeros y similares en los compuestos que, sin embargo, son relativamente costosos y no son respetuosos con el medio ambiente.

Además, la adición de las cargas que se menciona, generalmente requiere el tratamiento de la superficie, lo que implica altos costes de procesamiento.

De este modo, aún existe la necesidad de proporcionar materiales compuestos que sean económicos y respetuosos con el medio ambiente.

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

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

10

La pulpa de celulosa, como materia prima, se procesa a partir de la madera o los tallos de las plantas, tales como el cáñamo, el lino y el cáñamo de Manila. Las fibras de la pulpa se acumulan principalmente a partir de la celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de  $\beta$ -D-glucosa con unión 1-4 glucosídica) se unen mediante enlaces de hidrógeno, para formar lo que se denomina  
15 fibrilla primaria (micela), que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (aproximadamente 55) forman lo que se denomina una microfibrilla. Aproximadamente 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

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

20

Cuando las fibras se refinan por la energía aplicada, se fibrilan cuando las paredes celulares se rompen y se rasgan formando tiras unidas, es decir, se convierten en fibrillas. Si esta rotura continúa hasta separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, libera las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este procedimiento puede continuar hasta que no haya más fibras y solo queden fibrillas de nanodimensionales  
25 (espesor).

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

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

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

### **Resumen de la invención**

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

Por lo tanto, el problema anterior se soluciona mediante un proceso para la producción de materiales compuestos,  
50 que comprenden geles de celulosa nanofibrilares, que se caracteriza por las siguientes etapas de acuerdo con la reivindicación 1.

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

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

- 5 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o un pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en el que la formación del gel se verifica controlando la viscosidad dependiendo del coeficiente de cizalladura. Tras un aumento gradual del coeficiente de cizalladura, se obtiene una cierta curva que refleja una reducción de la viscosidad. Si posteriormente, el coeficiente de cizalladura se reduce de manera gradual, la viscosidad vuelve a
- 10 aumentar, pero los valores correspondientes sobre al menos parte del intervalo de coeficientes de cizalladura a medida que la cizalladura se aproxima a cero son menores que cuando se aumenta el coeficiente de cizalladura, lo que se expresa gráficamente mediante la histéresis observada al realizar un gráfico de la viscosidad en función del coeficiente de cizalladura. Tan pronto como se observa esta conducta, se forma un gel de celulosa nanofibrilar, de acuerdo con la presente invención. Pueden obtenerse más detalles con respecto a la producción del gel de celulosa
- 15 nanofibrilar a partir de la solicitud de patente europea no publicada número 09 156 703.

Las fibras de celulosa que se pueden usar en el proceso de la presente invención pueden ser las contenidas en pulpas naturales, químicas, mecánicas, químico-mecánicas y termomecánicas. De especial utilidad son las pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya,

20 pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, bagazo y mezclas de los mismos. En una forma de realización, la totalidad o parte de esta fibra de celulosa puede obtenerse de una sola etapa del reciclado de un material que comprenda las fibras de celulosa. Por lo tanto, la pulpa también puede ser pulpa reciclada y/o destintada.

25 En principio, el tamaño de las fibras de celulosa no es un tema crítico. En la presente invención, resulta de utilidad generalmente cualquier fibra comercial y que se pueda procesar en el dispositivo empleado para su fibrilación. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de entre 50 mm y 0,1  $\mu\text{m}$ . Dichas fibras, así como el hecho de tener una longitud de preferiblemente 20 mm a 0,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 10 mm a 1 mm y, típicamente, de 2 a 5 mm, puede usarse ventajosamente en la presente invención, en la que también pueden ser

30 útiles fibras más largas y más cortas.

Es ventajoso para el uso en la presente invención que las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, en especial, de una suspensión acuosa. Preferiblemente, dichas suspensiones tienen un contenido de sólidos del 0,2 al 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al

35 5% en peso, en especial, del 1 al 4% en peso, mucho más preferiblemente del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo, del 1,5% en peso.

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

40

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

45

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

La carga o cargas y/o el pigmento o pigmentos pueden proporcionarse en forma de un polvo, aunque

50 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 crítico, siempre que sea un líquido bombeable.

Las partículas de carga y/o pigmento de la etapa b) tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , en especial de 0,5 a 4  $\mu\text{m}$  y, mucho más

55 preferiblemente de 0,7 a 3,2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 2  $\mu\text{m}$ .

Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$ , para las partículas que tienen una  $d_{50}$  mayor que 0,5  $\mu\text{m}$ , se usó un dispositivo Sedigraph 5100, de la empresa Micromeritics, de Estados Unidos. La medición se realizó en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un

agitador a alta velocidad y ultrasonido. Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula en volumen para las partículas que tienen una  $d_{50} \leq 500$  nm, se empleó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la empresa Malvern, RU. La medición se realizó en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador a alta velocidad y ultrasonido.

5 Ha resultado ser especialmente ventajoso que la carga o cargas y/o el pigmento o pigmentos añadidos en la etapa e) sean más bien un producto fino en función de su tamaño de partícula, y especialmente comprenden preferiblemente al menos una fracción de partículas que tiene una mediana de diámetro  $d_{50}$  en el intervalo de los nanómetros, en contraposición al pigmento y/o pigmentos y/o a la carga o cargas que se usan en la formación de  
10 gel, que son más bien gruesos.

Por lo tanto, se prefiere además que las partículas de carga y/o pigmento de la etapa e) tengan una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,05 a 1,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,1 a 0,8  $\mu\text{m}$  y, mucho más preferiblemente de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 0,3  $\mu\text{m}$ , en las que el tamaño de partícula se determina  
15 como se ha mencionado anteriormente.

La carga o cargas y/o el pigmento o pigmentos se pueden asociar con agentes de dispersión, tales como los que se seleccionan del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados, tales como ésteres basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido  
20 fumárico, ácido itacónico; por ejemplo, ésteres de acrilamida o acrílicos, tales como metilmetacrilato o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y las sales o ésteres de los mismos; o las mezclas de los mismos.

La combinación de fibras y al menos una carga y/o un pigmento de las etapas b) y/o e) puede realizar añadiendo la  
25 carga y/o el pigmento a las fibras en una o en varias etapas. Además, las fibras se pueden añadir a la carga y/o al pigmento en una o en varias etapas. La carga y/o el pigmento de la etapa b), así como también, las fibras se pueden añadir enteras o en porciones, antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

30 Durante el procedimiento de fibrilación, el tamaño de la carga o cargas y/o del pigmento o pigmentos, así como también, el tamaño de las fibras puede cambiar.

Preferiblemente, la relación en peso de las fibras con respecto a la carga o cargas y/o el pigmento o los pigmentos de la etapa b) sobre una base en peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente 1:10 a 7:1, incluso más  
35 preferiblemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y mucho más preferiblemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.

La dosificación de la carga y/o del pigmento en la etapa b) puede ser crítica. Demasiada carga y/o demasiado pigmento pueden influir en la formación del gel. Por tanto, si no se observa formación de gel en una combinación  
40 específica, podría ser necesario reducir la cantidad de la carga y/o del pigmento.

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

La dilatación de las fibras puede facilitarse mediante el almacenamiento a un mayor pH, así como también, mediante la incorporación de disolventes de celulosa, como, por ejemplo, etilendiamina de cobre (II), tartrato de hierro-sodio o litio-cloro/dimetilacetamina, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

50 Por lo tanto, la fibrilación se realiza mediante cualquier dispositivo de utilidad. Preferiblemente, el dispositivo es un homogenizador. También puede ser una molidora de fricción ultrafina, tal como un Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón o una como se describe en los documentos US 6.214.163 o US 6.183.596.

Es adecuado para usar en la presente invención cualquier homogenizador comercial, en especial, los  
55 homogenizadores de alta presión, en los que las suspensiones se comprimen a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula y que se descargan desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura, directamente frente a la abertura restringida. La presión puede generarse mediante una bomba, tal como, por ejemplo, una bomba con pistón, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de la válvula anular. Un ejemplo para un homogenizador

que se puede usar en la presente invención es Ariete NS2006L, de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también se pueden usar homogenizadores tales como la serie APV Gaulin, la serie HST HL o la serie Alfa Laval SHL.

5 Además, se pueden usar ventajosamente los dispositivos tales como molidoras de fricción ultrafinas, por ejemplo, un Supermasscolloider, en la presente invención.

Se prefiere, además, que la relación en peso de las fibras con respecto a la carga y/o al pigmento de la etapa e), sobre una base en peso seco, sea de 1:9 a 99:1, preferiblemente de 1:3 a 9:1, más preferiblemente de 1:2 a 3:1, por  
10 ejemplo, de 2:1.

Con respecto al contenido total de carga y/o pigmento, se prefiere especialmente que la carga y/o el pigmento de las etapas b) y e) estén presentes en una cantidad del 10% en peso al 95% en peso, preferiblemente del 15% en peso al 90% en peso, más preferiblemente del 20 al 75% en peso, incluso más preferiblemente del 25% en peso al 67%  
15 en peso, especialmente del 33 al 50% en peso en una base en peso seco del material compuesto.

La combinación del gel de la etapa d) con la única carga y/o el único pigmento adicionales como mínimo de la etapa e) se puede realizar simplemente mezclando la combinación, por ejemplo, por medio de una espátula. Además, puede ser ventajoso mezclar los componentes por medio de un agitador con un disco disolvente montado.  
20

Posteriormente, la combinación resultante se puede deshidratar. Con respecto a esto, generalmente se puede usar cualquier método de deshidratación comúnmente conocido por experto en la técnica, tales como, por ejemplo, secado por calor, secado por presión, secado al vacío, liofilización o secado en condiciones supercríticas. La etapa de deshidratación se puede realizar en dispositivos ampliamente conocidos, tales como en una prensa de filtro, por  
25 ejemplo, como se describe en los ejemplos. Generalmente, es posible aplicar otros métodos que son muy conocidos en el campo de moldeo de sistemas acuosos para obtener los compuestos de la invención.

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

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

El material compuesto puede usarse ventajosamente en aplicaciones tales como en plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas, películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para la cicatrización de heridas, y puede reemplazar fácilmente ciertos materiales, tales  
40 como los plásticos empleados, por ejemplo, como material de construcción, envasado, etc.

## **EJEMPLOS**

### **Material**

- 45 OC-GCC: Omyacarb® 10-AV disponible en Omya AG; carbonato de calcio en polvo fino, fabricado con mármol blanco de alta pureza; la mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  es de 10  $\mu\text{m}$ , de acuerdo como se mide por un Malvern Mastersizer X.
- HO-ME: Hydrocarb® HO - ME disponible en Omya AG; carbonato de calcio molido natural, seleccionado (de mármol), microcristalino, con forma de partícula rombohédrica de alta fineza, en forma de una suspensión predispersa (contenido de sólidos del 62% en peso); la mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  es de 0,8  $\mu\text{m}$ , medida por Sedigraph 5100.
- Nano-GCC: Carbonato de calcio molido natural (mármol de Vermont); suspensión dispersa (contenido de sólidos del 50% en peso); la mediana de tamaño de partícula en volumen  $d_{50}$  es de 246 nm, medida por el Malvern Zetasizer Nano ZS.
- Pulpa: Pulpa de eucalipto con 25°SR.

### **Formación de gel**

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

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

- 10 5 pasadas a 2500 rpm,  
2 pasadas a 2000 rpm,  
2 pasadas a 1500 rpm,  
2 pasadas a 1000 rpm,  
2 pasadas a 750 rpm,  
15 2 pasadas a 500 rpm.

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

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

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

20 **Producción de las formulaciones**

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

25 **Tabla 2: Composición de las formulaciones compactas**

Muestra	GCC en formulación de gel [partes secas en fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)	GCC adicional [partes secas en fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)	GCC total en la formulación [partes secas en fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)
1	1 p (50% en peso)	0 p (0% en peso)	1 p (50% en peso)
2 (muestra 1 + 2p Nano)	1 p (25% en peso)	2p nano GCC (50% en peso)	3p (75% en peso)
3 (muestra 1 + 2p HO-ME (disp.))	1 p (25% en peso)	2p HO-ME (50% en peso)	3p (75% en peso)

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

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

Después, la prensa de filtro se cerró y se aplicó el siguiente perfil de presión:

- 40 15 min a 1 bar,  
120 min a 4 bar,  
45 min a 6 bar.

45 Posteriormente, el disco "semisecco" (contenido en sólidos: aproximadamente el 50% en peso) se extrajo de la prensa de filtro y se cortó en cinco rectángulos idénticos (40 mm x 10 mm). Estos rectángulos se colocaron entre dos

papeles de filtro y dos placas de aluminio a las que se había puesto un peso con bolas de acero (aproximadamente 3000 g), y se secaron en un horno a una temperatura aproximada de 80°C durante una noche.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de materiales compuestos que comprenden geles de celulosa nanofibrilares, **caracterizado por** las etapas de:
- 5
- a) proporcionar fibras de celulosa;
  - b) proporcionar al menos una carga y/o un pigmento;
  - c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y la al menos una carga y/o pigmento de la etapa b);
  - d) fibrilar las fibras de celulosa en un entorno acuoso, en presencia de la al menos una carga y/o pigmento,
  - 10 hasta que se forma un gel de celulosa nanofibrilar, en el que la formación del gel se verifica controlando la viscosidad de la mezcla en función del coeficiente de cizalladura, en el que, la disminución de la viscosidad de la mezcla tras el aumento gradual del coeficiente de cizalladura es más fuerte que el aumento de la viscosidad correspondiente tras una reducción gradual posterior del coeficiente de cizalladura en al menos parte del intervalo de coeficientes de cizalladura, a medida que la cizalladura se aproxima a cero;
  - 15 e) proporcionar al menos una carga y/o pigmento adicional, en el que la carga y/o pigmento tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,05 a 1,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,1 a 0,8  $\mu\text{m}$  y mucho más preferiblemente de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,3  $\mu\text{m}$ ;
  - f) combinar el gel de la etapa d) con la al menos una carga y/o pigmento adicional de la etapa e).
- 20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la combinación de la etapa f) se deshidrata en la etapa de deshidratación g).
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** las fibras de celulosa son aquellas contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que
- 25 comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, bagazo, así como también, pulpa reciclada y/o destintada y mezclas de los mismos.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, que tiene
- 30 preferiblemente del 0,2 al 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, en especial, del 1 al 4% en peso, mucho más preferiblemente del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo, del 1,5% en peso.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga o cargas y/o el pigmento o pigmentos de las etapas b) y e) se seleccionan
- 35 independientemente del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio modificado superficialmente; carbonato de calcio molido natural (GCC), dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos y mezclas de los mismos; y preferiblemente se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado que tiene una estructura vaterítica, calcítica o aragonítica, en especial,
- 40 carbonato de calcio precipitado, ultrafino, discreto prismático, escalenohédrico o rombohédrico; carbonato de calcio molido natural, que se selecciona de mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las partículas de carga y/o pigmento de la etapa b) tienen una mediana de tamaño de
- 45 partícula de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , en especial de 0,5 a 4  $\mu\text{m}$  y, mucho más preferiblemente de 0,7 a 3,2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 2  $\mu\text{m}$ .
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento de las etapas b) y/o e) están asociados con agentes de dispersión
- 50 seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados, tales como ésteres basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; por ejemplo, ésteres de acrilamida o acrílicos, tales como metilmetacrilato o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y las sales o ésteres de los mismos; o una
- 55 mezcla de los mismos.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la combinación de fibras y de al menos una carga y/o un pigmento de las etapas b) y/o e) se realizar mediante la adición de la carga y/o del pigmento a las fibras, o de las fibras a la carga y/o al pigmento, ya sea en una o en varias etapas.

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento de la etapa b) y/o las fibras se añaden en su totalidad o en porciones, antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferiblemente, antes de la etapa de fibrilación (d).
- 5
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación en peso de las fibras con respecto a la carga y/o el pigmento de la etapa b) sobre una base en peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y mucho más preferiblemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.
- 10
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fibrilación se realiza mediante un homogenizador o una molidora de fricción ultrafina.
- 15
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación en peso de las fibras con respecto a la carga y/o al pigmento de la etapa e), sobre una base en peso seco, sea de 1:9 a 99:1, preferiblemente de 1:3 a 9:1, más preferiblemente de 1:2 a 3:1, por ejemplo, de 2:1.
- 20
13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido total de carga y/o pigmento de las etapas b) y e) en una base en peso seco del material compuesto es del 10% en peso al 95% en peso, preferiblemente del 15% en peso al 90% en peso, más preferiblemente del 20 al 75% en peso, incluso más preferiblemente del 25% en peso al 67% en peso, especialmente del 33 al 50% en peso.
- 25
14. El uso de un gel de celulosa nanofibrilar como se define en la reivindicación 1 para la producción de un material compuesto en el que después de combinar el gel con al menos una carga y/o pigmento adicional, esta combinación se somete a deshidratación.
- 30
15. Un material compuesto obtenido por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o el uso de acuerdo con la reivindicación 14.
- 35
16. El uso del material compuesto de acuerdo con la reivindicación 16, en aplicaciones tales como plásticos, por ejemplo, como en material de construcción o envasado, pinturas, caucho, hormigón, cerámicos, paneles, carcasas, papeles láminas, películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para la cicatrización de las heridas.