

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 832**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00	(2006.01)	C08L 33/08	(2006.01)
C08J 3/075	(2006.01)	C08L 33/26	(2006.01)
D21B 1/04	(2006.01)	C08L 67/00	(2006.01)
D21B 1/30	(2006.01)	D01D 5/42	(2006.01)
D21C 9/00	(2006.01)	D01F 2/00	(2006.01)
D01F 2/02	(2006.01)	C08L 85/02	(2006.01)
C08J 5/00	(2006.01)	C08L 97/02	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)	A23L 29/262	(2006.01)
C08K 3/26	(2006.01)	C09D 101/00	(2006.01)
C08L 33/02	(2006.01)	C09D 7/43	(2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 17190151 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3312217**

54 Título: **Proceso para la producción de una composición de pintura usando geles de celulosa nanofibrilar**

30 Prioridad:

**30.03.2009 EP 09156703
06.04.2009 US 212073 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 739 832 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 una composición de pintura usando geles de celulosa nanofibrilar

5 **Campo de la invención**

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

10 **Antecedentes de la invención**

La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de las plantas verdes y es el compuesto orgánico más común en la Tierra. Tiene un gran interés en numerosas aplicaciones e industrias.

15 La celulosa es el constituyente principal del papel y el cartón y de los materiales textiles hechos de algodón, lino, y otras fibras de plantas. La celulosa se puede convertir en celofán, una película transparente delgada, y en rayón, una importante fibra que se ha usado para materiales textiles desde principios del siglo XX. Tanto el celofán como el rayón se conocen como "fibras de celulosa regenerada".

20 Las fibras de celulosa también se usan en filtración líquida, para crear un lecho de filtro de material inerte. La celulosa se usa además para preparar esponjas hidrófilas y altamente absorbentes.

Para uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente de la pulpa de madera y el algodón. Se usa principalmente para producir cartón y papel; y, en menor medida, se convierte en una amplia diversidad de productos derivados.

25 La pulpa de celulosa como materia prima se procesa a partir de madera o tallos de plantas tales como cáñamo, lino y cáñamo de Manila. Las fibras de pulpa están constituidas principalmente por celulosa y otros compuestos orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de β -D-glucosa con uniones 1-4 glicosídicas) se unen conjuntamente mediante enlaces de hidrógeno para formar la denominada fibrilla primaria (micela), que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (aproximadamente 55) forman la denominada microfibrilla. Aproximadamente 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

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

35 Las pulpas usadas en la fabricación de papel se obtienen a menudo por molienda de la madera y procesamiento opcional mediante calor y compuestos químicos para retirar los compuestos indeseados de las fibras celulósicas.

40 Las fibras se muelen y cortan hasta cierta finura (dependiendo de las propiedades deseadas). La molienda de las fibras se consigue con un refinador (tal como un molino cónico rotor-estator o refinadores de disco o de doble disco). El refinador también fibrilla las fibras en la superficie, lo que significa que se arrancan al menos parcialmente algunas fibras de la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención de, y frecuentemente, adhesión a, pigmentos, que se pueden añadir en la producción del papel, y también a un aumento del potencial de formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto da como resultado una mejora de las propiedades mecánicas. Además, un efecto secundario es que el papel se vuelve más denso y más transparente debido a la pérdida de dispersión de luz a medida que el tamaño de los centros de dispersión se aparta del óptimo aceptado de la mitad de la longitud de onda de la luz (papeles traslúcidos y resistentes a las grasas).

50 Cuando las fibras se refinan bajo la energía aplicada, se fibrilan a medida que las paredes celulares se rompen y rasgan en tiras adheridas, es decir, en fibrillas. Si se continúa esta ruptura para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede continuarse hasta que no haya más fibras y solo queden fibrillas de tamaño (grosor) nanométrico.

55 Si el proceso continúa y estas fibrillas se descomponen en fibrillas más y más pequeñas, finalmente se convierten en fragmentos o nanogeles de celulosa. Dependiendo de lo lejos que se lleve esta etapa, pueden quedar algunas nanofibrillas entre el gel de nanofibrillas. La descomposición en fibrillas primarias se puede denominar "nanofibrilación", donde puede existir una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman, en un entorno acuoso, un gel (red metaestable de fibrillas primarias), que se puede denominar "gel nanofibrilar". Se puede considerar que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

60 Los geles nanofibrilares son deseables dado que contienen habitualmente fibrillas muy finas, que se considera que son constituyentes en parte de la nanocelulosa, que muestran un mayor potencial de unión a sí mismas, o a cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o no exhiben estructura nanocelulósica.

65 Sin embargo, la finura que se puede conseguir con los refinadores convencionales es limitada. Además, una diversidad de otros aparatos para la descomposición de partículas no son capaces de descomponer las fibras de

celulosa en nanofibrillas, tales como los desbarradores mencionados en el documento de Patente US 2001/0045264, que no son capaces de separar entre sí fracciones de fibras de un tamaño dado.

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

10 Si se desea una descomposición aún mayor de las fibras en fibrillas o incluso en moléculas de celulosa, se necesitan otros métodos.

15 Por ejemplo, en el documento de Patente US 4.374.702 se describe un proceso para preparar celulosa microfibrilada que comprende hacer pasar una suspensión líquida de celulosa fibrosa a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de pequeño diámetro en el que la suspensión se somete a una caída de presión de al menos 3000 psi y una acción de cizalladura a alta velocidad seguida de un impacto decelerante de alta velocidad contra una superficie sólida, repitiéndose el paso de dicha suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se vuelve una suspensión básicamente estable, convirtiendo dicho proceso dicha celulosa en celulosa microfibrilada sin cambio químico sustancial del material de partida de celulosa. No se menciona ningún gel de celulosa nanofibrilar.

20 El documento de Patente US 6.183.596 B1 desvela un proceso para producir celulosa supermicrofibrilada que hace pasar una suspensión de una pulpa batida previamente a través de un aparato de fricción que tiene dos o más molinos que están dispuestos de un modo tal que puedan hacer fricción conjuntamente para microfibrilar la pulpa y obtener celulosa microfibrilada y además supermicrofibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión para obtener la celulosa supermicrofibrilada. Sin embargo, no existe ninguna mención de un gel de celulosa nanofibrilar.

25 Además, se pueden usar molinos de fricción ultrafina, en los que el molino reduce las fibras en finas mediante cizalladura mecánica (véase, por ejemplo, el documento de Patente US 6.183.596 B1), que sin embargo no conduce automáticamente a un gel de celulosa nanofibrilar.

30 La producción mecánica de celulosa nanofibrilar no es trivial. Por ejemplo, existe el problema de la viscosidad creciente durante el proceso de fibrilación. Esto puede detener el proceso completamente o aumentar la energía específica necesaria.

35 De ese modo, aún existe la necesidad de un proceso para producir geles de celulosa nanofibrilar, que no solo se lleve a cabo fácilmente, si no que sea energéticamente eficaz.

40 **Sumario de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar tales procesos para la producción de geles de celulosa nanofibrilar.

45 Se ha descubierto que se puede obtener un gel de celulosa nanofibrilar de viscosidad reducida, y de ese modo estable, mediante la adición y el procesamiento conjunto de ciertas cargas y/o pigmentos con la pulpa que contiene fibra de celulosa.

50 De ese modo, se soluciona el problema anterior mediante el proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar de la presente invención.

Este proceso se caracteriza por las siguientes etapas:

- 55 (a) proporcionar fibras de celulosa;
(b) proporcionar al menos una carga y/o un pigmento;
(c) combinar las fibras de celulosa y los al menos una carga y/o un pigmento;
(d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia de los al menos una carga y/o un pigmento hasta que se forme un gel.

60 **Descripción detallada de la invención**

65 En el contexto de la presente invención, celulosa nanofibrilar significa fibras, que se han descompuesto al menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias están en medio acuoso, se forma un gel (red metaestable de fibrillas primarias consideradas en el límite de finura para ser básicamente 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 una grado variable de nanofibrillas, todos lo cuales están

comprendidos por el término geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

5 A este respecto, en el contexto de la presente invención, fibrilación significa cualquier proceso que descompone principalmente fibras y fibrillas a lo largo de su eje largo para dar como resultado una disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente

10 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o un pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se lleva a cabo hasta que se forma el gel, en la que la formación del gel se verifica mediante la monitorización de la viscosidad con dependencia de la velocidad de cizalladura. Tras aumentar de forma gradual la velocidad de cizalladura se obtiene cierta curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, después de que la velocidad de cizalladura se reduzca de forma gradual, la viscosidad aumenta de nuevo, pero los valores correspondientes en al menos parte del intervalo de velocidad de cizalladura a medida que la cizalladura se aproxima a cero son menores que cuando aumenta la velocidad de cizalladura, se expresa gráficamente mediante una histéresis en la viscosidad representada frente a la velocidad de cizalladura. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

20 Además, la viscosidad del gel formado de acuerdo con la presente invención es menor que la viscosidad de una suspensión correspondiente de celulosa nanofibrilar, que se ha fibrilado en ausencia de cargas y/o pigmentos.

De ese modo, mediante el proceso de la presente invención, es posible obtener geles de celulosa nanofibrilar, cuya viscosidad de Brookfield es menor que la viscosidad de Brookfield de una suspensión correspondiente de celulosa nanofibrilar que se ha fibrilado en ausencia de cargas y/o pigmentos.

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

30 Las fibras de celulosa que se pueden usar en el proceso de la presente invención pueden ser tales como las contenidas en pulpas seleccionadas entre el grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de píceas, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, y las mezclas de las mismas.

35 Es ventajoso para el uso en la presente invención que las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferentemente, tales suspensiones tienen un contenido de sólidos de un 0,2 a un 35 % en peso, más preferentemente de un 0,25 a un 10 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, especialmente de un 1 a un 4 % en peso, lo más preferentemente de un 1,3 a un 3 % en peso, por ejemplo un 1,5 % en peso.

40 Los al menos una carga y/o un pigmento se seleccionan entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido natural, dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y las mezclas de los mismos. Son especialmente preferentes carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato de calcio molido natural, que se puede seleccionar entre mármol, caliza y/o creta.

45 En una realización especial, puede ser ventajoso el uso de carbonato de calcio precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico discreto ultrafino.

50 Las cargas y/o los pigmentos se pueden proporcionar en forma de polvo, aunque se añaden preferentemente 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.

En una realización preferente, las partículas de carga y/o pigmento tienen un tamaño mediana ponderada de partícula de 0,5 a 15 μm , preferentemente de 0,7 a 10 μm , más preferentemente de 1 a 5 μm y lo más preferentemente de 1,1 a 2 μm , por ejemplo 1,5 μm o 3,2 μm .

55 Para la determinación de la mediana del tamaño de partícula, se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, Estados Unidos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

60 Las cargas y/o los pigmentos se pueden asociar a agentes de dispersión tales como los seleccionados entre el grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basadas, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, o las mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, los ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y las sales solubles de los mismos; o las mezclas de los mismos.

65 La combinación de fibras y al menos una carga y/o un pigmento se puede llevar a cabo añadiendo la carga y/o el pigmento a las fibras en una o varias etapas. La carga y/o el pigmento se pueden añadir enteramente o en porciones

antes de o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, es preferente la adición antes de la fibrilación.

Preferentemente, la proporción en peso de fibras con respecto a cargas y/o pigmentos basada en el peso en seco es de 1:10 a 10:1, más preferentemente de 1:5 a 5:1, incluso más preferentemente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.

La dosificación de carga y/o pigmento puede ser crítica. Si existe demasiada cantidad de carga y/o pigmento, esto puede influir en la formación del gel. De ese modo, si no se observa formación de gel en una combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de carga y/o pigmento.

Además, en una realización, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, preferentemente de 3 a 10 horas, más preferentemente de 4 a 8 horas, por ejemplo 6 horas, antes de fibrilarla, dado que, de forma ideal, esto da como resultado el hinchamiento de las fibras facilitando la fibrilación.

El hinchamiento de las fibras se puede facilitar mediante almacenamiento a pH aumentado, así como mediante la adición de disolventes de celulosa tales como, por ejemplo, cobre(II)etilendiamina, tartrato de hierro y sodio o litio-cloro/dimetilacetamida, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil. Preferentemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser un molino de fricción ultrafino como se describe en los documentos de Patente US 6.214.163 o US 6.183.596.

Es adecuado para el uso en la presente invención cualquier homogeneizador disponible comercialmente, especialmente homogeneizadores de alta presión, en los que se prensan suspensiones a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula, y se descargan de la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura que se encuentra directamente delante de la abertura restringida, para reducir de ese modo el tamaño de partícula. La presión se puede generar mediante una bomba tal como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de válvula anular. Un ejemplo de los homogeneizadores que se pueden usar en la presente invención es Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo también se pueden utilizar, entre otros, homogeneizadores tales como los de la serie Gaulin de APV, la serie HL de HST o la serie SHL de Alfa Laval.

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

Otro aspecto de la presente invención es un gel de celulosa nanofibrilar obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención que tiene propiedades de viscosidad especialmente buenas.

Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilar se pueden usar ventajosamente en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones para la curación de heridas.

Las figuras descritas a continuación, y los ejemplos y métodos experimentales, sirven para ilustrar la presente invención y no la restringirían en modo alguno.

Descripción de las figuras:

La Figura 1 muestra el progreso de la viscosidad de Brookfield durante la homogeneización de mezclas de pulpa con y sin carbonato de calcio.

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

La Figura 3 muestra la dependencia de la viscosidad de mezclas de pulpa con y sin carbonato de calcio añadido antes o después de la homogeneización en la velocidad de cizalladura.

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

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

Las Figuras 6a y b muestran imágenes de SEM de fibras solas (Figura 6a), fibras y carbonato de calcio al 100 %

en peso basado en el peso de las fibras presentes 10 horas después de la homogeneización (Figura 6b).

Ejemplos

5 Para mostrar a modo de ejemplo la presente invención, se fibrilaron pulpa altamente refinada (pulpa de eucalipto estándar con 20° SR refinada a 80-83° SR usando un refinador de pulpa usado en las plantas de papel) y una mezcla de esta pulpa con una cantidad definida de carbonato (100 % en peso basado en el peso en seco de las fibras presentes, seco sobre seco (d/d)), usando un homogeneizador. La pulpa (referencia) y la mezcla se homogeneizaron durante 10 horas a una presión de aproximadamente 1000 bar y se realizaron mediciones de viscosidad y se tomaron imágenes de SEM a intervalos de tiempo definidos.

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

15 Con el fin de comprobar si la adición solo de carbonato de calcio conduce a una disminución de la viscosidad de la pulpa homogeneizada o es necesaria la homogeneización conjunta, se mezcló una muestra de pulpa ya homogeneizada con carbonato de calcio (carbonato de calcio al 100 % basado en el peso en seco de las fibras presentes, d/d), que se denomina mezcla.

20 La viscosidad de la "mezcla" (865 mPa·s) fue mayor que la viscosidad de la mezcla homogeneizada conjuntamente (435 mPa·s) e incluso mayor que la viscosidad de la referencia homogeneizada (560 mPa·s) sin carbonato de calcio presente.

25 Por otra parte, las suspensiones de carbonato con el mismo contenido de sólidos pero sin pulpa homogeneizada, no muestran una viscosidad considerablemente mayor que las muestras que contienen fibra.

2. Material

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

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

3. Montaje experimental

40 **3.1 Preparación de la muestra**

Para un ensayo a largo plazo en homogeneizador, se mezclaron 1000 g (contenido de sólidos de aproximadamente un 3 % en peso) de la pulpa según se recibió con 1250 g de agua corriente usando un agitador (disco de disolución que opera a una velocidad de rotación de 4000 rpm) para dar como resultado un contenido de sólidos de aproximadamente un 1,3 % en peso. Cuando fue necesario, se añadió la cantidad correspondiente de carbonato de calcio (Omyacarb 1 AV) mientras se agitaba adicionalmente (véase la Tabla 1). Se tomaron cantidades adecuadas de esta suspensión para llevar a cabo los experimentos de viscosidad y las micrografías de SEM, como se describe posteriormente.

50 El resto de la suspensión se transfirió al depósito del homogeneizador. Las muestras que se usaron para las mediciones de viscosidad se reciclaron al proceso después de llevar a cabo las mediciones.

Tabla 1

Muestra n.º	Carbonato de calcio	Cantidad [% en peso, d/d]	Contenido de sólidos inicial [% en peso]	Contenido de sólidos final [% en peso]	Tiempo total en homogeneizador [h]
1	Omyacarb 1 AV	0	1,3	1,7	10
2	Omyacarb 1 AV	100	2,6	2,4	10

55 **3.2 Homogeneizador**

Se usó un homogeneizador (GEA Niro Soavi; tipo NS 2006 L) para los experimentos de fibrilación. El depósito se agitó con un agitador de propulsor doble externo para prevenir la sedimentación de la suspensión y para mantener

una buena conversión.

5 La máquina se puso en marcha sin aplicar ninguna presión (los pistones de ambas etapas de homogeneización estaban completamente retirados) y con la menor velocidad de bombeo. Para ajustar una presión de aproximadamente 1000 bar, se accionó solo el pistón de la primera etapa. El tiempo de reacción comenzó cuando se consiguió una presión de 1000 bar, en el que se observaron fluctuaciones de presión de ± 200 bar. Se compensaron sub o sobrepresión consistentes mediante el cambio de la posición del pistón.

10 La suspensión se mantuvo en circulación. Se tomaron muestras después de la cámara de homogeneización (antes de entrar de nuevo en el depósito) para asegurar al menos un paso de las fibras a través de la cámara de homogeneización.

4. Métodos

15 4.1 Mediciones de viscosidad

4.1.1 Viscosidad de Brookfield

20 Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo en un viscosímetro Brookfield DV-II+. La velocidad del motor se estableció en 100 rpm y la viscosidad se leyó después de 10, 60 y 600 segundos. Las muestras se midieron a temperatura ambiente o a 50 °C. Las muestras se calentaron en un baño ultrasónico controlado térmicamente.

4.1.2 Mediciones de reología

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

4.2 SEM

30 Las micrografías de barrido electrónico (SEM) se obtuvieron añadiendo 0,5 g de muestras a 200 cm³ de agua destilada que a continuación se filtró a través de un filtro de nitrocelulosa de 0,8 μ m de poro. El filtro con la muestra suprayacente se secó en una secadora de vacío. Las preparaciones obtenidas de este modo en el filtro de membrana se pulverizaron con oro de 50 nm y se evaluaron en un SEM con diversas ampliaciones.

35 **5. Resultados**

5.1 Mediciones de viscosidad

40 A partir de la Figura 1 se puede observar la evolución de la viscosidad (Brookfield) durante la homogeneización. La viscosidad se leyó después de 600 segundos. Las muestras se midieron a aproximadamente 35 °C (que fue la temperatura de las muestras tomadas directamente después de la cámara de homogeneización). La muestra 1 es solo pulpa y por lo tanto se usó como material de referencia para la muestra 2 que contiene carbonato de calcio. Como ya se ha mencionado, la viscosidad aumenta durante la fibrilación. Como se puede observar, la muestra 2 que contiene carbonato de calcio al 100 % en peso (basado en el peso en seco de fibras presentes; d/d) siempre tuvo una viscosidad menor que la de referencia, pero también aumenta con el tiempo de homogeneización creciente.

45 Para verificar si la presencia de carbonato de calcio es necesaria durante la homogeneización para disminuir la viscosidad, también se produjo e investigó una mezcla de la muestra 1 homogeneizada (10 h) y carbonato de calcio al 100 % en peso (basado en el peso en seco de fibras presentes; d/d) añadido después de la homogeneización. La viscosidad se leyó después de 10, 60 y 600 segundos. Las muestras se calentaron en un baño ultrasónico controlado térmicamente y se midieron a 50 °C.

50 La Figura 2 muestra las viscosidades de la pulpa homogeneizada pura (muestra 1), y la pulpa homogeneizada conjuntamente con carbonato de calcio al 100 % en peso (basado en el peso en seco de fibras presentes; d/d) (muestra 2), y mezclas de pulpa homogeneizada y carbonato de calcio 100 % en peso (basado en el peso en seco de fibras presentes; d/d) añadido después de la homogeneización (mezcla). A este respecto, "10s", "60s" y "600s" se refieren a los valores de la viscosidad de Brookfield tomados después de 10, 60 y 600 segundos después del "encendido" del motor.

60 Como se puede observar, la mezcla homogeneizada conjuntamente tuvo una viscosidad menor que la de referencia, mientras que la mezcla tuvo una viscosidad mayor que la correspondiente mezcla homogeneizada conjuntamente (muestra 2) y la referencia (muestra 1).

65 Al comparar las viscosidades finales (para un tiempo de homogeneización de 10 h) de la Figura 1 y la Figura 2, se pueden observar valores ligeramente diferentes. Esta diferencia se atribuye a la dependencia con la temperatura de la viscosidad de las mezclas de pulpa.

5.2 Mediciones de reología

5 Como se puede observar en la Figura 3, todas las muestras muestran un comportamiento de adelgazamiento por cizalladura. La Tabla 2 muestra las viscosidades de la referencia y la mezcla homogeneizada conjuntamente con carbonato de calcio al 100 % en peso y una mezcla al 100 % en peso a 18.000 s^{-1} . De forma similar a los datos de las mediciones de Brookfield (Figura 2), la muestra homogeneizada conjuntamente con carbonato al 100 % en peso tuvo la menor viscosidad ($8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) y la mezcla de carbonato al 100 % en peso la mayor viscosidad ($17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)

10

Tabla 2:

Muestra	Viscosidad [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] a 18.000 s^{-1}
Muestra 1 (ref.)	14
Muestra 2 (homogeneizada conjuntamente con carbonato al 100 % en peso)	8
Muestra 3 (mezcla con carbonato al 100 % en peso)	17

Además, se puede observar claramente a partir de la Figura 3 que existe una histéresis en el caso de la muestra 2, que representa el caso de las fibras homogeneizadas conjuntamente con carbonato de calcio al 100 % en peso.

15 Para velocidades de cizalladura bajas, la viscosidad disminuye progresivamente a medida que aumenta la cizalladura hasta una velocidad de cizalladura de aproximadamente 18.000 s^{-1} . Posteriormente, después de disminuir lentamente las velocidades de cizalladura, se pueden observar viscosidades menores que para las velocidades de cizalladura correspondientes en la etapa de aumento previa, en las que ahora la viscosidad siempre permanece menor que las viscosidades en la etapa previa, y menor que la viscosidad de la mezcla y la muestra 1 solo de pulpa en condiciones de cizalladura similares.

20

Este comportamiento no solo muestra las bajas viscosidades que se pueden conseguir de acuerdo con la invención, sino que también es un indicador claro de la formación de un gel.

25 5.3 SEM

Al comparar la Figura 4a (referida a la muestra 1) y la Figura 4b (referida a la muestra 2) antes de la homogeneización, respectivamente, con las Figuras 5a y 5b después de 2 horas de homogeneización, respectivamente, y las Figuras 6a y 6b después de 10 horas de homogeneización, respectivamente, se puede observar que las fibras de pulpa se vuelven más finas con el tiempo de homogeneización creciente y, sin el deseo de quedar unidos a esta teoría, parece que después de que se consiga cierta finura de las fibrillas, se envuelven alrededor de las partículas de carbonato y forman un tipo de capa sobre la parte superior de las partículas de carbonato.

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una composición de pintura que comprende un gel de celulosa nanofibrilar, **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 y los al menos una carga y/o un pigmento;
 10 (d) fibrilar las fibras de celulosa en un entorno acuoso en presencia de los al menos una carga y/o un pigmento hasta que se forme un gel de celulosa nanofibrilar; y
 (e) usar la composición de la etapa (d) en la producción de una composición de pintura.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la viscosidad de Brookfield del gel de celulosa nanofibrilar resultante es menor que la viscosidad de Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente que se ha fibrilado en ausencia de cargas y/o pigmentos.
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** las fibras de celulosa son tales como las contenidas en pulpas seleccionadas entre el grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de píceas, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, y las mezclas de las mismas.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, que tiene preferentemente un contenido de sólidos de un 0,2 a un 35 % en peso, más preferentemente de un 0,25 a un 10 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, especialmente de un 1 a un 4 % en peso, lo más preferentemente de un 1,3 a un 3 % en peso, por ejemplo un 1,5 % en peso.
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento se seleccionan entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido natural, dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y las mezclas de los mismos.
- 30 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento se seleccionan entre el grupo de carbonato de calcio precipitado, que tiene preferentemente estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; carbonato de calcio molido natural, que se selecciona preferentemente entre mármol, caliza y/o creta; y las mezclas de los mismos.
- 35 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado por que** el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico discreto ultrafino.
- 40 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** las partículas de carga y/o pigmento tienen un tamaño mediano en peso de partícula de 0,5 a 15 μm , preferentemente de 0,7 a 10 μm , más preferentemente de 1 a 5 μm y lo más preferentemente de 1,1 a 2 μm , por ejemplo 1,5 μm o 3,2 μm .
- 45 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento están asociados a agentes de dispersión seleccionados entre el grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basadas, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, o las mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, los ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y las sales solubles de los mismos; o las mezclas de los mismos.
- 50 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la combinación de fibras y de al menos una carga y/o un pigmento se lleva a cabo añadiendo la carga y/o el pigmento a las fibras en una o varias etapas.
- 55 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento se añaden enteramente o en porciones antes de o durante la etapa (d) de fibrilación, preferentemente antes de la etapa (d) de fibrilación.
- 60 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la proporción en peso de fibras con respecto a carga y/o pigmento basada en el peso en seco es de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, más preferentemente de 1:3 a 3:1, incluso más preferentemente de 1:2 a 2:1 y lo más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.
- 65 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la fibrilación se lleva a cabo por medio de un homogeneizador o un molino de fricción ultrafina.

14. Un proceso para reducir la viscosidad de geles de celulosa nanofibrilar, **caracterizado por que** los geles de celulosa nanofibrilar se preparan mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

5 15. Un gel de celulosa nanofibrilar obtenido mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o 14.

Fig. 1

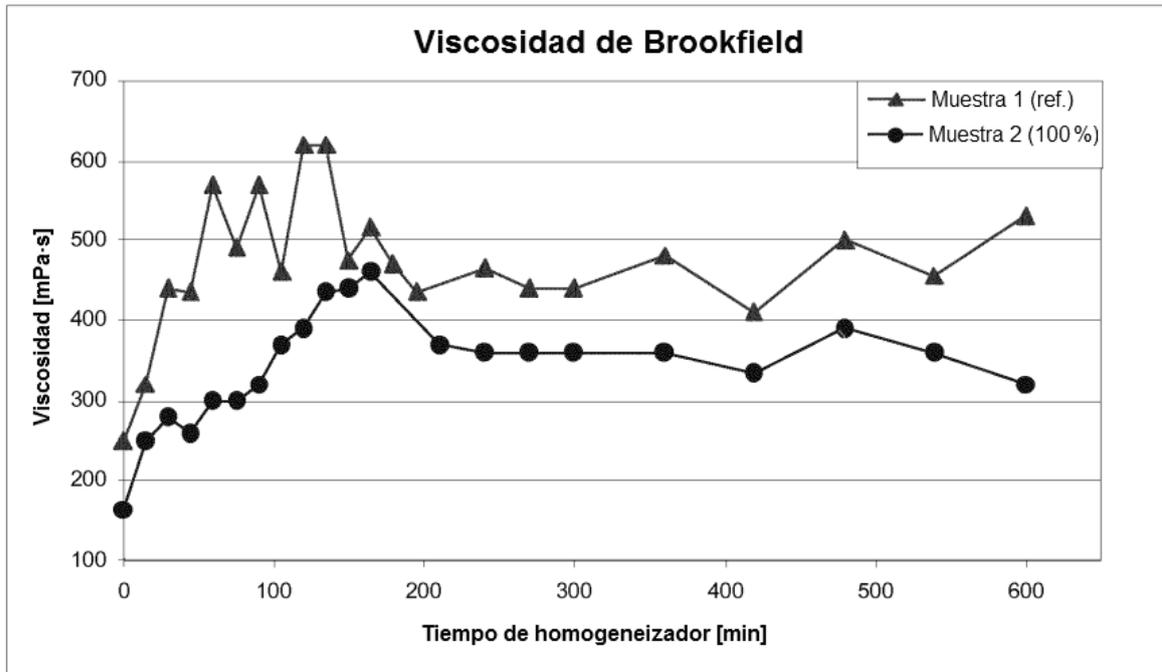


Fig. 2

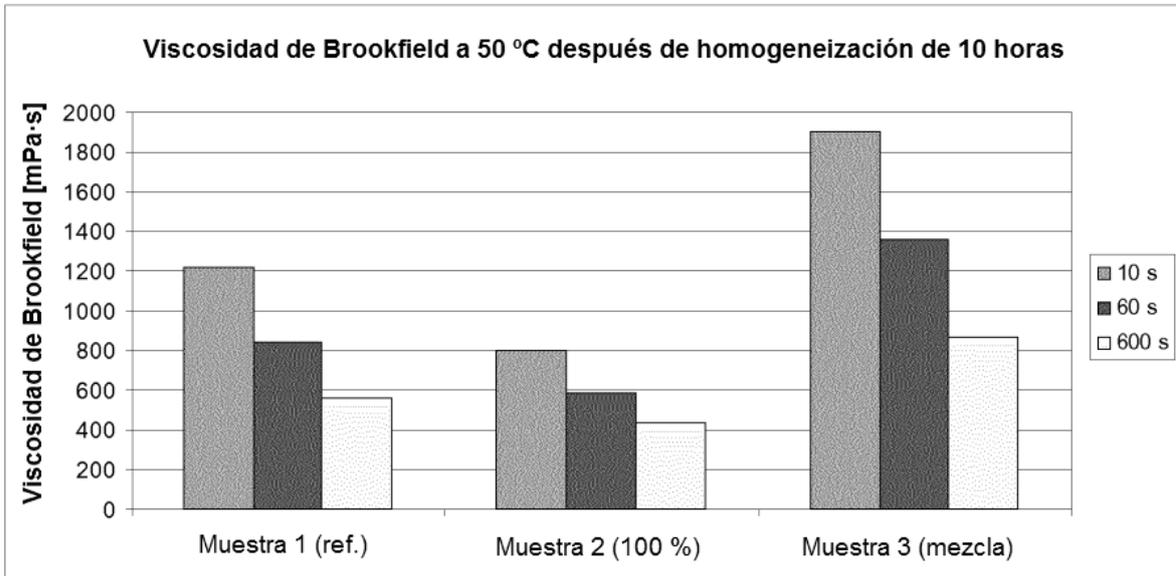


Fig. 3

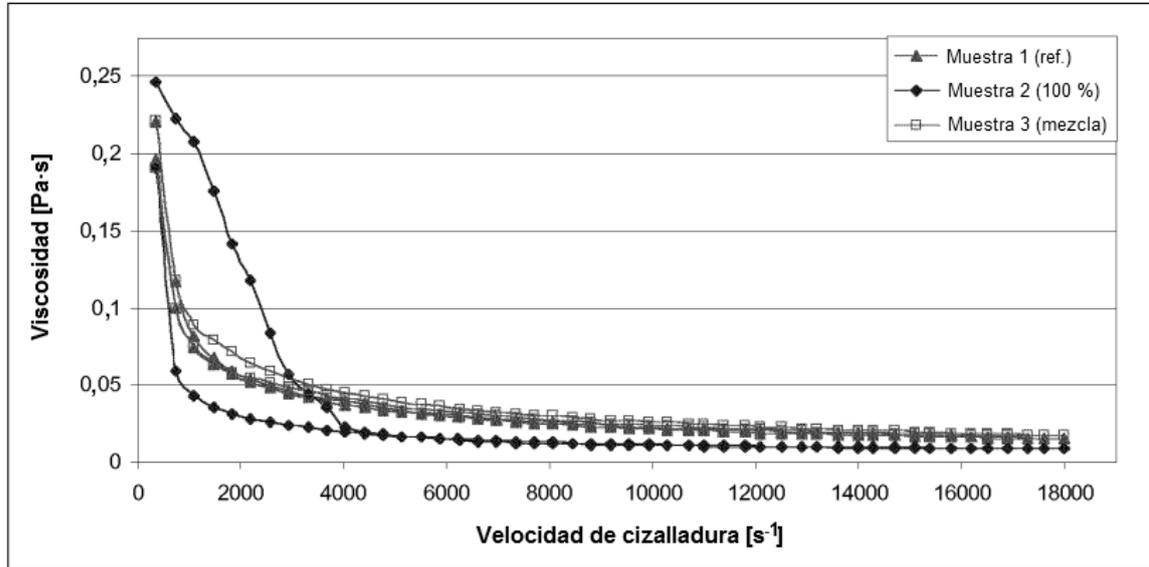


Fig. 4a

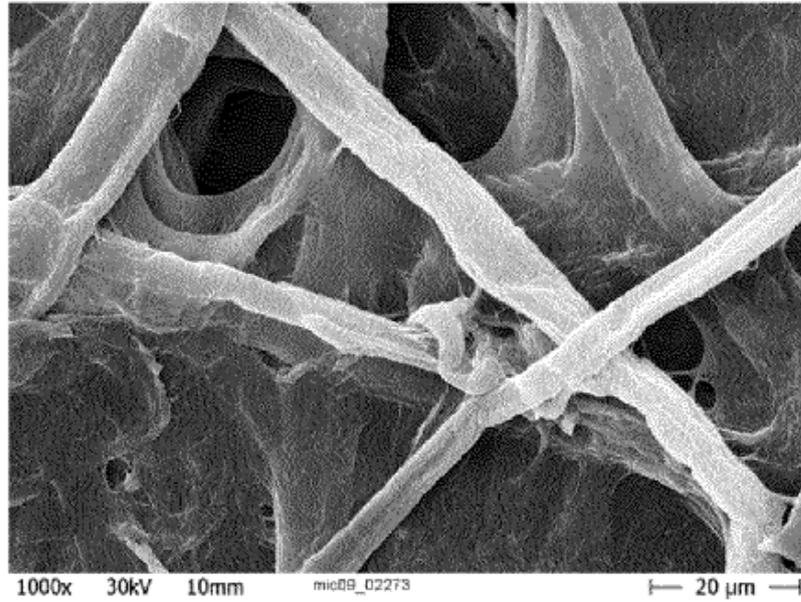


Fig. 4b

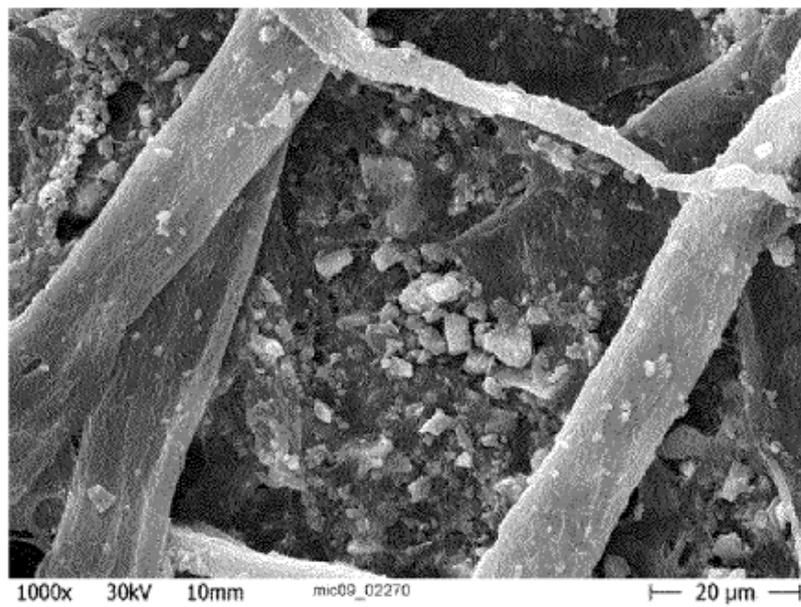


Fig. 5a

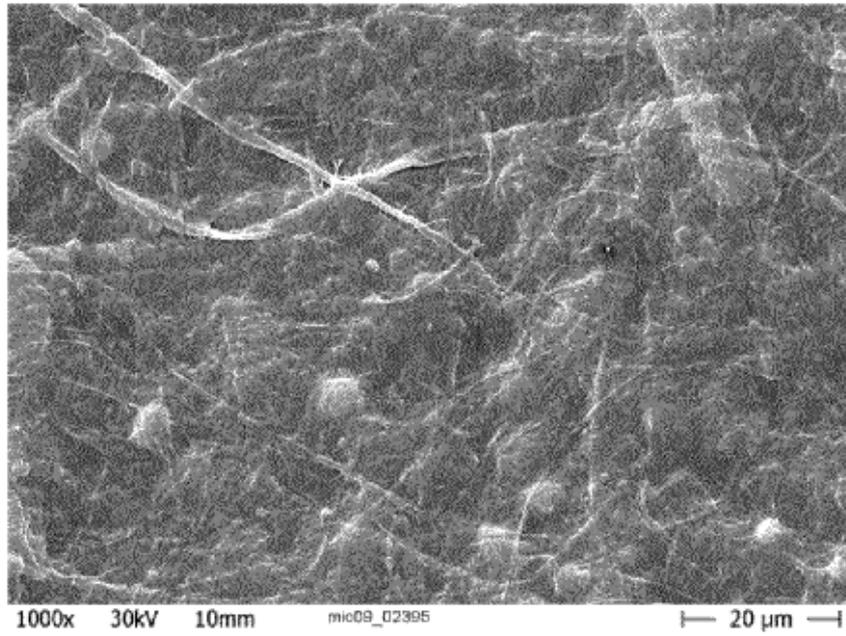


Fig. 5b

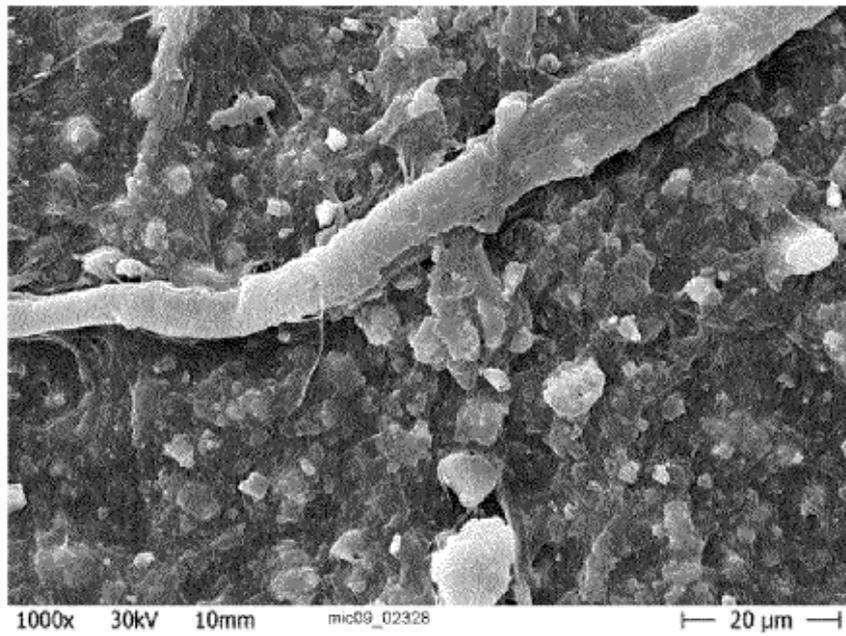


Fig. 6a

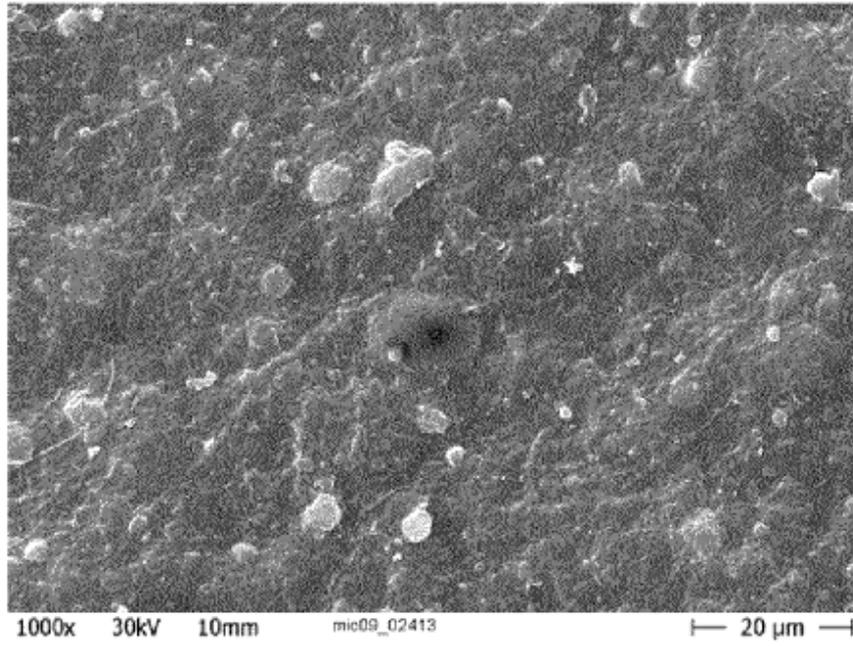


Fig. 6b

