

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 369 811**

②1 Número de solicitud: 201030663

⑤1 Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **04.05.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2011**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
07.12.2011

⑦1 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦2 Inventor/es: **Lagarón Cabello, José María;**
Martínez Sanz, Marta y
López Rubio, Amparo

⑦4 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤4 Título: **Procedimiento de obtención de materiales nanocompuestos.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales nanocompuestos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material nanocompuesto obtenido mediante la técnica de mezclado en fundido que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo, el cual ha sido dispersado previamente en la misma matriz plástica o en otra mediante métodos de electroestirado.

ES 2 369 811 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales nanocompuestos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material nanocompuesto obtenido mediante la técnica de mezclado en fundido que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo, el cual ha sido dispersado previamente en la misma matriz plástica o en otra mediante métodos de electroestirado.

Estado de la técnica anterior

10 Los nanocompuestos son materiales que han ganado mucha importancia en los últimos años y han sido el objeto de numerosos estudios debido a su capacidad de impartir nuevas propiedades a un cierto material. En particular, los nanocompuestos poliméricos consisten en una matriz de origen plástico que contiene partículas de refuerzo con al menos una dimensión en el rango nanométrico. Uno de los principales problemas en la fabricación de nanocompuestos poliméricos radica en la incompatibilidad entre matriz y nanorefuerzo. Dado que los refuerzos habitualmente empleados, como arcillas o nanofibras (denominados también “nanowhiskers”) de celulosa, son de naturaleza hidrofílica, resulta difícil dispersarlos adecuadamente en matrices poliméricas de naturaleza predominantemente hidrofóbica. Una buena dispersión de los nanorefuerzos es esencial para conseguir mejoras significativas en las propiedades mecánicas del material a reforzar. Con el fin de mejorar la dispersión, la alternativa más comúnmente empleada es la dispersión del nanorefuerzo en un disolvente compatible con la matriz polimérica mediante la modificación química de la superficie de las partículas o la adición de un surfactante y la posterior incorporación en la matriz mediante la técnica de “casting” (volcado en placa y formación de film por evaporación de disolvente). Sin embargo, varios estudios han confirmado que las nanopartículas modificadas presentan un menor efecto de refuerzo que aquellas no modificadas. Otras alternativas son el entrecruzamiento del refuerzo con la matriz y el procesado por mezclado en fundido.

25 En el artículo de Petersson *et al. Compos. Sci. Technol.*, **2007**, 67, 2535-2544 se describe un proceso para la producción de nanocompuestos basados en una matriz de ácido poliláctico (PLA) reforzada con nanofibras de celulosa mediante casting. Las nanofibras se sometieron a un tratamiento con *tert*-butanol o con un surfactante para dispersarlos en el disolvente y posteriormente se incorporaron en la matriz polimérica mediante la técnica de casting usando cloroformo como disolvente. Sin embargo, no fue posible evitar completamente la aglomeración de los cristales.

30 En el artículo de Grunert, M.; Winter, W.T. *J. Polym. Environ.*, **2002**, 10, 27-30, se describe un proceso para la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en una matriz de acetato butirato de celulosa (CAB) mediante casting. Las nanofibras de celulosa mostraron una tendencia a aglomerarse. Mediante modificación química de la superficie de las nanofibras se consiguió mejorar la dispersión. Sin embargo, las nanofibras modificadas químicamente presentaron peores propiedades de refuerzo.

35 En la patente US2010/019204 se describe un método para modificar la superficie de nanopartículas, incrementando así su capacidad de dispersión en disolventes.

40 Otra opción consiste en la dispersión del material de refuerzo hidrofílico en agua y posteriormente reemplazar el agua por un disolvente orgánico compatible con la matriz polimérica. La patente MX2009/005742 describe un método para preparar composiciones de refuerzos útiles para la producción de nanocompuestos poliméricos empleando el método de intercambio de disolvente.

45 En la patente US2008/108772 se describe un método para la producción de nanocompuestos con matriz de PLA y celulosa microcristalina (MCC) como material de refuerzo mediante mezclado en fundido. El material de refuerzo se sometió a un tratamiento con N,N-dimetilacetamida (DMAc) y cloruro de Litio (LiCl) para separar parcialmente las nanofibras de celulosa. La suspensión de nanofibras se mezcló con la matriz polimérica en una extrusora mediante la técnica de mezclado en fundido. Se observó que el tratamiento con DMAc/LiCl causa la degradación de los nanocompuestos a altas temperaturas. Además, la dispersión de las nanofibras no es completa y por tanto, no se observó una mejora considerable en las propiedades mecánicas.

50 Bodenson y Oksman en *Compos. Sci. Technol.*, **2006**, 66, 2776-2784, también investigaron la posibilidad de mejorar la dispersión de las nanofibras usando alcohol polivinílico (PVOH). Se observó que al alimentar la extrusora con una mezcla de nanofibras y PVOH tanto en la forma de polvos liofilizados como en forma de suspensión, se producía una separación de fases consistente en una fase de PVOH en la cual se concentraban la mayor parte de las nanofibras y una fase de PLA.

55 La patente US2008/108772 describe un método para la producción de un material polimérico reforzado mediante mezclado de una dispersión que contiene un plastificante y nanofibras de celulosa y una matriz polimérica. Las nanofibras se dispersan en disolución y se introducen en una extrusora en la cual se encuentra presente la matriz al menos parcialmente molida. Otros ejemplos de obtención de nanocompuestos mediante mezclado en fundido son las patentes JP2009/045804, WO2010/009306 y MX2008/010575.

60 Como alternativa a los métodos anteriores, se ha propuesto la polimerización *in situ* para la obtención de nanocompuestos de celulosa bacteriana. La patente US2009/192264 describe un proceso para la obtención de nanocompuestos de celulosa bacteriana mediante la adición de la matriz polimérica en el medio de cultivo.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de un material nanocompuesto que comprende una matriz polimérica y disperso en ella un nanorefuerzo. El procedimiento de la invención pretende resolver el problema de la difícil dispersión de nanorefuerzos en matrices poliméricas por técnicas de mezclado en fundido, especialmente para aditivos termosensibles.

La presente invención consiste en la obtención de nuevos materiales plásticos reforzados con nanopartículas, preferiblemente con nanofibras de celulosa, que proporcionan propiedades físicas mejoradas y carácter renovable y/o biodegradable a matrices poliméricas que se obtienen mediante técnicas de mezclado en fundido. La dispersión de tales nanopartículas se realiza típicamente mediante la incorporación, previa al mezclado con la matriz plástica, de dichas nanopartículas en estructuras electroestiradas.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un nanocompuesto que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende las etapas:

- a) mezclado del nanorefuerzo con una matriz polimérica en estado líquido,
- b) electroestirado de la dispersión obtenida en (a), y
- c) mezclado en fundido del producto obtenido en la etapa (b) con una matriz polimérica igual o distinta de la empleada en la etapa (a).

Por “nanorefuerzo” en la presente invención se entiende aquel compuesto o sustancia con al menos una dimensión nanométrica, menor de 100 nm, que posee la capacidad de mejorar determinadas propiedades físicas de un material.

El electroestirado es un método que usa una carga eléctrica para la formación (normalmente a escala micro o nano) de estructuras de morfología controlada en estado sólido a partir de una disolución polimérica o polímero fundido. Uno de los principales atractivos de la técnica es que es un proceso no invasivo, que permite trabajar con una gran variedad de polímeros obteniendo estructuras electroestiradas de un modo sencillo y reproducible y que no requiere el empleo de química de coagulación o altas temperaturas para producir dichas estructuras electroestiradas.

En una realización preferida el procedimiento de la invención comprende además una etapa (d) de procesado del producto obtenido en la etapa (c) que se selecciona de la lista que comprende: inyección, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado, moldeo rotacional, hilado, fundición, calandrado, pultrusión y laminación. Siendo en una realización más preferida el procesado seleccionado de entre inyección, extrusión o soplado.

En una realización preferida además en la etapa (b) y/o (c) se adiciona al menos un aditivo que se selecciona de entre plastificantes, emulsionantes, antifloculantes, ayudantes del procesado, antiestáticos, absorbedores de luz UV, antioxidantes, entrecruzantes, ignifugantes, antibacterianos o cualquiera de sus combinaciones. Este aditivo puede ser también un nanoaditivo, o cualquier aditivo empleado en la industria de los polímeros conocido en el estado de la técnica, dichos aditivos pueden ser empleados para conferir mejores propiedades finales al nanocompuesto o bien para facilitar su procesado.

Preferiblemente la etapa (a) se realiza con un disolvente que se selecciona de entre un alcohol, agua o cualquiera de sus combinaciones. Siendo más preferiblemente el alcohol isopropanol.

En una realización preferida la matriz polimérica es apolar.

En el caso de realizarse con una matriz polimérica apolar, en una realización más preferida, el procedimiento de la invención comprende un pretratamiento de compatibilización previo a la etapa (a) que comprende las etapas:

- i. disolución del nanorefuerzo en un disolvente acuoso,
- ii. eliminación del disolvente acuoso, y
- iii. adición de un disolvente orgánico.

Siendo en una realización aún más preferida la eliminación del disolvente acuoso de la etapa (ii) se realiza por un método que selecciona de entre decantación, extracción, centrifugación o cualquiera de sus combinaciones.

Generalmente estas estructuras electroestiradas se obtienen por dispersión de los nanorefuerzos y la matriz polimérica en medios polares, los cuales como se ha descrito anteriormente son preferiblemente agua, alcoholes o mezclas de los mismos, cuando la matriz polimérica sea soluble en tales disolventes.

ES 2 369 811 A1

Alternativamente, para el caso de matrices poliméricas no solubles en dichos medios polares, se puede realizar una etapa previa, de tratamiento de compatibilización, al mezclado con la matriz polimérica del nanorefuerzo, en la que se realiza un intercambio del disolvente de polar a apolar, como se ha descrito anteriormente. Este intercambio del disolvente se puede llevar a cabo por cualquier método conocido por cualquier experto de la materia empleado para este fin, como puede ser la centrifugación seguida de eliminación del disolvente polar por decantación o extracción y posterior redispersión de los nanorefuerzos en disolventes apolares. Esta etapa alternativa tiene por objetivo el obtener una dispersión del nanorefuerzo en disolvente apolar con el fin de compatibilizar éstos con la matriz polimérica no soluble en medios polares.

Preferiblemente en la etapa (a) de mezclado, el porcentaje de la matriz polimérica en el disolvente es de entre un 0,1% y un 95% en peso.

En una realización preferida el porcentaje en peso del nanorefuerzo respecto a la matriz polimérica es de entre un 0,01% hasta un 99%. Y en una realización más preferida dicho porcentaje en peso del nanorefuerzo en el nanocompuesto es de entre el 0,1 y el 60%.

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención además comprende una etapa de tratamiento ácido del nanorefuerzo previo a la etapa (a) para la obtención del nanorefuerzo. Este tratamiento ácido puede ser por hidrólisis ácida, ya que favorece la reducción de tamaño del nanorefuerzo, que puede ir seguida de una neutralización. Tras varios ciclos de centrifugación y lavado se obtiene una suspensión del nanorefuerzo en medio polar o, por secado de la misma, típicamente mediante liofilización, se obtiene un polvo de nanofibras. Si el material está en polvo, con posterioridad, se prepara una dispersión del nanorefuerzo en un disolvente que será preferiblemente polar.

En otra realización preferida en la etapa (a) de mezclado se incluye un tratamiento de homogenización por agitación y/o ultrasonidos. La agitación puede ser vigorosa para favorecer la dispersión del nanorefuerzo en la matriz polimérica.

Durante la etapa (b) de electroestirado se consigue una incorporación eficaz del nanorefuerzo en el material que va a ser empleado como matriz polimérica durante la siguiente etapa de mezclado en fundido.

Preferiblemente el electroestirado de la etapa (b) se realiza a una distancia entre el capilar y el soporte de entre 0,1 y 200 cm, y más preferiblemente entre 5 y 50 cm.

Otra variable a controlar en electroestirado de la etapa (b) es la velocidad de deposición que puede ser entre 0,001 y 100 ml/h, y más preferiblemente entre 0,01 y 10 ml/h.

También en el electroestirado de la etapa (b) se realiza preferiblemente aplicando un voltaje entre 0,1 y 1000 kV, y más preferiblemente entre 5 y 30 kV.

En la etapa (c) se añade el producto obtenido en la etapa (b) electroestirado como tal o triturado por cualquier método conocido en el estado de la técnica, hasta obtener la granulometría deseada. La etapa de mezclado (c) se desarrollará típicamente por técnicas de extrusión bien con mono o doble husillo, seguida de un proceso de granceado bien para obtener un "masterbatch" (enriquecido en el refuerzo) o para obtener la concentración final deseada de refuerzo.

En una realización preferida el nanorefuerzo se selecciona de entre nanoestructuras esféricas, fibrilares, tubulares, laminares o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida las nanoestructuras fibrilares son de celulosa, dicha celulosa puede ser de origen vegetal o bacteriano.

Preferiblemente la matriz polimérica se selecciona de la lista que comprende: poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliimidas, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirenicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y, gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, poliacrilonitrilos, polivinil difloruro (PVDF), acetato de polivinilo (PVA), polivinil alcohol (PVOH), etilen vinil alcohol (EVOH), policloruro de vinilo (PVC), cloruro de polivinildieno (PVDC), derivados de biomasa, proteínas, polisacáridos, lípidos, biopoliésteres o cualquiera de sus combinaciones.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un nanocompuesto obtenible por el procedimiento de la invención con propiedades físicas mejoradas otorgadas por la excelente dispersión del nanorefuerzo en la matriz polimérica. A modo de ejemplo, en la imagen superior de la Figura 3 se observa cómo las nanofibras de celulosa se encuentran aglomeradas en el caso de añadirlas en forma de material liofilizado, mientras que en el caso de incorporar dichas nanofibras en forma de estructuras electroestiradas, tal y como se observa en la imagen inferior, el nanorefuerzo se encuentra altamente disperso. Adicionalmente, en la Tabla 1 se observa como para la misma cantidad de nanorefuerzo, el incremento en la Tg con respecto al film de EVOH puro no es significativo en el caso de que las nanofibras se incorporen en forma de liofilizado, contrastando con un aumento de aproximadamente 14°C en el caso de incorporar nanofibras de celulosa en estructuras electroestiradas. Por tanto, se deduce que la dispersión de las nanofibras mejora considerablemente en el caso de incorporarlas en estructuras electroestiradas, traducándose en un incremento considerable de la rigidez del material.

La presente invención consiste en la obtención de nuevos materiales plásticos reforzados con nanopartículas, preferiblemente con nanofibras de celulosa, que proporcionan propiedades físicas mejoradas y carácter renovable y/o biodegradable a matrices poliméricas que se obtienen mediante técnicas de mezclado en fundido. La dispersión de tales nanopartículas se realiza típicamente mediante la incorporación, previa al mezclado con la matriz plástica, de dichas nanopartículas en estructuras electroestiradas.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del nanocompuesto descrito anteriormente para la obtención de materiales para la industria de automoción, aeronáutica, plástica textil, papel y cartón, juguetes, calzado, envases, construcción, electrónica, farmacéuticas o biomédicas. Y en general para todas las aplicaciones de los plásticos y bioplásticos que requieran de propiedades mejoradas o de reducción en el consumo de la matriz plástica, ya que se consiguen propiedades físicas (mecánicas, térmicas, y de barrera) y químicas (resistencia a disolventes). Mejoradas con carácter biodegradable, compostable y renovable de interés en las aplicaciones mencionadas anteriormente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Fig. 1. Muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de estructuras electroestiradas de EVOH y 15% de nanofibras de celulosa bacteriana.

Fig. 2. Muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de una zona crio fracturada de estructuras electroestiradas de EVOH y 15% de nanofibras de celulosa bacteriana. En la figura se puede observar la presencia de las nanofibras en la composición de estas estructuras electroestiradas.

Fig. 3. Resultados comparativos de microscopía óptica con luz polarizada que muestra la mejor dispersión de las nanofibras obtenida en EVOH utilizando el método de dispersión propuesto.

Fig. 4. TEM que muestra la dispersión de las nanofibras de celulosa vegetal, previamente dispersos en estructuras electroestiradas de PLA y que posteriormente fueron incorporadas en estado fundido en una matriz de PLA mediante el uso de una mezcladora interna.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención para la obtención de nanocompuestos de matriz polimérica con una excelente dispersión de nanorefuerzos, en concreto en los ejemplos que se describen a continuación, los nanorefuerzos son nanofibras de celulosa (tanto vegetal como bacteriana).

Ejemplo 1

Incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en EVOH29 por mezclado en fundido

Una aplicación concreta de la invención consiste en la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en estructuras electroestiradas de EVOH29 (copolímero de etileno y alcohol vinílico con un 29% mol de etileno). Posteriormente, estas estructuras electroestiradas que contienen las nanofibras de celulosa dispersas se incorporan en una matriz de EVOH29 mediante mezclado en fundido. La mezcla obtenida se emplea para la obtención de películas poliméricas mediante moldeo por compresión desde el fundido.

En este caso, el nanorefuerzo consiste en nanofibras extraídas de celulosa bacteriana mediante un tratamiento con ácido sulfúrico. La celulosa bacteriana, en una cantidad tal que el ratio celulosa/ácido sea de 7 g/l, se sumerge en ácido sulfúrico de concentración 301 ml/l, aplicando una temperatura de 50°C con agitación continua. El tratamiento se aplica hasta obtener una disolución homogénea, así, el tiempo necesario para obtener las nanofibras fue de 1 día. A continuación, la disolución obtenida se somete a cuatro ciclos de centrifugación a 12500 rpm, 15°C y 20 minutos, obteniendo finalmente las nanofibras de celulosa en forma de precipitado. Las condiciones del tratamiento ácido previamente descritas permiten obtener estructuras de nanofibras con diámetros menores de 100 nm.

En una primera etapa, se prepara la disolución de nanofibras y EVOH29 que será empleada para generar las estructuras electroestiradas. El disolvente empleado es isopropanol/agua en una relación 70/30 (v/v). La concentración de EVOH29 es de un 5% en peso respecto al volumen del disolvente, mientras que la concentración de nanofibras de celulosa, es del 15% en peso respecto al peso de EVOH29. Las nanofibras se añaden en forma de precipitado y para facilitar una buena dispersión de las mismas, se homogeneizan previamente en el volumen correspondiente de agua mediante el uso de un homogeneizador Ultra-turrax. Posteriormente, la dispersión de nanofibras de celulosa bacteriana en agua se disuelve junto con el isopropanol y EVOH29, sometiendo a la mezcla a una temperatura de 100°C con agitación continua y reflujo.

ES 2 369 811 A1

Una vez obtenida la disolución, ésta se emplea para generar estructuras electroestiradas híbridas mediante la técnica de electroestirado con una configuración en horizontal. La disolución se introduce en jeringas de 5 ml conectadas a través de tubos de teflón a una aguja de acero inoxidable de diámetro 0,9 mm. La aguja se conecta a un electrodo que a su vez está conectado a una fuente de alimentación de 0-30 kV. Se aplica un voltaje comprendido entre 10-12 kV y la disolución se bombea a través de dicha aguja con un flujo de 0,6 ml/h. El contra-electrodo se conecta a una placa (colector) cubierta con papel de aluminio donde se recogen las estructuras electroestiradas, siendo la distancia entre aguja y placa de unos 12 cm. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. De este modo se obtienen estructuras electroestiradas de EVOH29 que contienen nanofibras de celulosa bacteriana dispersas (ver Figura 1 y Figura 2). Mediante la incorporación de un 15% de nanofibras en las estructuras electroestiradas, se consigue un aumento en la T_g de aproximadamente 5°C respecto a la T_g de fibras electroestiradas de EVOH29 puro.

Una vez generadas las estructuras electroestiradas, y comprobada la buena incorporación de la cantidad de nanofibras deseada en las mismas mediante técnicas como FT-IR, la siguiente etapa consiste en la mezcla de dichas estructuras electroestiradas que contienen las nanofibras de celulosa bacteriana dispersas con la matriz polimérica de EVOH29 mediante mezclado en fundido. Para ello, se introduce la cantidad deseada de EVOH29 en forma de granza en una mezcladora interna operando a 190°C y 60 rpm. Cuando la matriz polimérica se encuentra parcialmente fundida, se adicionan las estructuras electroestiradas de EVOH29/nanofibras y se aplica un tiempo de mezclado de 3 minutos. La cantidad de EVOH en granza y estructuras electroestiradas será tal que la concentración de nanofibras de celulosa en el nanocompuestos final sea de un 3% en peso.

El último paso consistió en la formación de películas plásticas mediante compresión desde el fundido a una temperatura de 185°C y enfriado lento con aire y agua a partir de la mezcla producida. La permeabilidad del nanocompuesto a vapor de agua se redujo en un 60% con respecto al material sin nanorefuerzo.

Ejemplo 2

Incorporación de nanofibras de celulosa vegetal en EVOH32 por mezclado en fundido

En este ejemplo, el nanorefuerzo consiste en nanofibras extraídas de celulosa vegetal altamente purificada mediante un tratamiento con ácido sulfúrico. Para ello, se añaden 10 g de celulosa vegetal en 100 ml de ácido sulfúrico con una concentración de 9,1 M. El tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura de 44°C, con agitación continua, durante 130 minutos. El exceso de ácido se elimina aplicando varios ciclos de centrifugación a 13000 rpm durante 10 minutos. En cada ciclo, se desecha el sobrenadante y se añade agua desionizada al precipitado para volver a centrifugar. Tras varios ciclos de centrifugación, se obtiene un sobrenadante turbio. Este sobrenadante se neutraliza hasta alcanzar un pH de 7 y posteriormente se liofiliza.

Tras la obtención de las nanofibras de celulosa vegetal a partir de celulosa altamente purificada, de modo similar al expuesto en el ejemplo anterior, se prepara una disolución de nanofibras y EVOH32, a partir de la cual se generan las estructuras electroestiradas. El disolvente empleado es isopropanol/agua en una relación 70/30 (v/v). La concentración de EVOH32 es de un 5% en peso respecto al volumen del disolvente, mientras que la concentración de nanofibras de celulosa vegetal, es del 8% en peso respecto al peso de EVOH32. En este caso las nanofibras se añadieron en forma de polvo liofilizado, que previamente se homogeneizó y dispersó en el volumen de agua empleado en la disolución mediante la aplicación de ultrasonidos. Posteriormente, la dispersión de nanofibras de celulosa bacteriana en agua se disuelve junto con el isopropanol y EVOH32, sometiendo a la mezcla a una temperatura de 100°C con agitación continua y reflujo.

Una vez obtenida la disolución, ésta se emplea para generar estructuras electroestiradas híbridas mediante la técnica de electroestirado con una configuración en horizontal. La disolución se introduce en jeringas de 5 ml conectadas a través de tubos de teflón a varias agujas de acero inoxidable de diámetro 0,9 mm. Las agujas se conectan a un electrodo que a su vez está conectado a una fuente de alimentación de 0-30 kV. Se aplica un voltaje comprendido entre 10-12 kV y la disolución se bombea a través de dichas agujas con un flujo de 0,6 ml/h. El contra-electrodo se conecta a una placa (colector) cubierta con papel de aluminio donde se recogen las estructuras electroestiradas, siendo la distancia entre aguja y placa de unos 12 cm. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. De este modo se obtienen estructuras electroestiradas de EVOH32 que contienen nanofibras de celulosa vegetal dispersas, similares a las obtenidas en el ejemplo anterior.

Una vez generadas las estructuras electroestiradas, y comprobada la buena incorporación de la cantidad de nanofibras deseada en las mismas mediante técnicas como FT-IR, la siguiente etapa consiste en la mezcla de dichas estructuras electroestiradas que contienen las nanofibras de celulosa vegetal dispersas con la matriz polimérica de EVOH32 mediante mezclado en fundido.

Para ello, se introduce la cantidad deseada de EVOH32 en forma de granza en una mezcladora interna operando a 185°C y 100 rpm. Cuando la matriz polimérica se encuentra parcialmente fundida, se adicionan las estructuras electroestiradas de EVOH32/nanofibras y se aplica un tiempo de mezclado de 3 minutos. La cantidad de EVOH en granza y estructuras electroestiradas será tal que la concentración de nanofibras de celulosa en el nanocompuestos final sea de un 2% en peso. Con el fin de comparar las propiedades finales de los nanocompuestos obtenidos mediante esta nueva técnica, se realizó adicionalmente una mezcla de EVOH32 con las nanofibras de celulosa vegetal en forma

ES 2 369 811 A1

de polvo liofilizado, es decir, sin haber sido incorporadas previamente en estructuras electroestiradas. De este modo se pueden estudiar los cambios en dispersión y propiedades finales de los nanocompuestos dependiendo del modo de incorporación de dichas nanofibras. Las mezclas con el liofilizado de nanofibras de celulosa vegetal se realizó en las mismas condiciones que en el caso anterior, es decir, añadiendo la granza de EVOH32 en la mezcladora interna operando a 185°C y 100 rpm, con la posterior adición del liofilizado de nanofibras fijando una concentración final del mismo del 2% y un tiempo de mezclado de 3 minutos.

El último paso consistió en la formación de películas plásticas mediante compresión desde el fundido a una temperatura de 180°C y enfriado lento con aire y agua a partir de las mezclas producidas. Ensayos de DSC demostraron que la adición de nanofibras de celulosa vegetal dispersas en estructuras electroestiradas supone una mejora importante de las propiedades finales obtenidas en el material plástico nanocompuesto en comparación con el método tradicionalmente usado, que consiste en la incorporación de las nanofibras en forma de liofilizado (ver Tabla 1).

TABLA 1

Temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz polimérica

	T _g (°C)
Film EVOH32	60,1
Film EVOH32+ 2% Nanofibras de celulosa (Polvo liofilizado)	60,2
Film EVOH32+ 2% Nanofibras de celulosa (Estructuras electroestiradas)	74,0

Así, se encontraron incrementos en la temperatura de transición vítrea (T_g) asociada a la resistencia térmica del material de la invención de aproximadamente 14°C para un 2% de refuerzo. A modo de ejemplo en la Figura 3 se muestra la diferencia en la dispersión de nanofibras de celulosa en los nanocompuestos de EVOH32 obtenidos mediante las dos técnicas. Tal y como se observa en estas fotos de microscopía óptica con luz polarizada, la dispersión de dichos nanorefuerzos mejora considerablemente (ver imagen inferior en Figura 3) cuando éstos se añaden en forma dispersa incluidos en estructuras electroestiradas.

Ejemplo 3

Incorporación de nanofibras de celulosa vegetal en PLA por mezclado en fundido

En este caso, del mismo modo que en el ejemplo anterior, el nanorefuerzo consiste en nanofibras extraídas de celulosa vegetal altamente purificada mediante un tratamiento con ácido sulfúrico. Para ello, se añaden 10 g de celulosa vegetal en 100 ml de ácido sulfúrico con una concentración de 9,1 M. El tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura de 44°C, con agitación continua, durante 130 minutos. El exceso de ácido se elimina aplicando varios ciclos de centrifugación a 13000 rpm durante 10 minutos. En cada ciclo, se desecha el sobrenadante y se añade agua desionizada al precipitado para volver a centrifugar. Tras varios ciclos de centrifugación, se obtiene un sobrenadante turbio. Este sobrenadante se neutraliza hasta alcanzar un pH de 7 y posteriormente se liofiliza.

Tras la obtención de las nanofibras de celulosa vegetal a partir de celulosa altamente purificada, éstas se liofilizaron y se redispersaron en agua mediante la aplicación de ultrasonidos. Posteriormente se centrifugaron a 12500 rpm, 15°C y 20 minutos, se eliminó el agua del sobrenadante mediante decantación y se sustituyó el agua por acetona, que fue sustituida posteriormente, utilizando el mismo método por cloroformo (disolvente utilizado para el ácido poliláctico-PLA-). Este ciclo se repitió 4 veces para asegurar la completa sustitución del disolvente y conseguir de este modo nanofibras de celulosa vegetal dispersas en el disolvente apolar cloroformo. La disolución de cloroformo con nanofibras de celulosa se utilizó para disolver la granza de PLA, de modo que la concentración final de nanofibras con respecto al peso de PLA en la disolución se fijó en 8%. Para mejorar el electroestirado de las matrices se añadió

ES 2 369 811 A1

un 20% de polietilenglicol (PEG) y un 80% de PLA, de modo que ambos materiales supongan un 5-6% en peso del cloroformo. La disolución se introduce en jeringas de cristal de 5 ml conectadas a través de tubos de teflón a varias agujas de acero inoxidable de diámetro 0,9 mm. Las agujas se conectan a un electrodo que a su vez está conectado a una fuente de alimentación de 0-30 kV. Se aplica un voltaje de unos 12 kV y la disolución se bombea a través de dichas
5 agujas con un flujo de 0,6 ml/h. El contra-electrodo se conecta a una placa (colector) cubierta con papel de aluminio donde se recogen las estructuras electroestiradas, siendo la distancia entre aguja y placa de unos 12 cm. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. De este modo se obtienen estructuras electroestiradas de PLA que contienen nanofibras de celulosa vegetal dispersas, similares a las obtenidas en los dos ejemplos anteriores.

10 Una vez generadas las estructuras electroestiradas, y comprobada la buena incorporación de la cantidad de nanofibras deseada en las mismas mediante técnicas como FT-IR, la siguiente etapa consiste en la mezcla de dichas estructuras electroestiradas que contienen las nanofibras de celulosa vegetal dispersas con la matriz polimérica de PLA mediante mezclado en fundido. Para ello, se introduce la cantidad deseada de PLA en forma de granza en una mezcladora interna operando a 155°C y 60 rpm. Cuando la matriz polimérica se encuentra parcialmente fundida, se
15 adicionan las estructuras electroestiradas de PLA/PEG/nanofibras de celulosa y se aplica un tiempo de mezclado de 3 minutos. La cantidad de PLA en granza y estructuras electroestiradas será tal que la concentración de nanofibras de celulosa en el nanocompuestos final sea de un 2% en peso. En la Figura 4, que corresponde a una imagen de TEM del nanocompuesto de PLA/nanofibras de celulosa obtenido mediante el mezclado en fundido de granza de PLA con las estructuras electroestiradas que contienen las nanofibras dispersas, se observa la excelente dispersión de las nanofibras
20 de celulosa vegetal en este tipo de matrices obtenidos mediante este nuevo método.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 369 811 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de un nanocompuesto que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo, que comprende las etapas:
- (a) mezclado del nanorefuerzo con una matriz polimérica en estado líquido,
 - (b) electroestirado de la dispersión obtenida en (a), y
 - 10 (c) mezclado en fundido del producto obtenido en la etapa (b) con una matriz polimérica igual o distinta de la empleada en la etapa (a).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa (d) de procesado del producto obtenido en la etapa (c) que se selecciona de la lista que comprende: inyección, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado, moldeo rotacional, hilado, fundición, calandrado, pultrusión y laminación.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el procesado se selecciona de entre inyección, extrusión o soplado.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde además en la etapa (b) y/o (c) se adiciona al menos un aditivo que se selecciona de entre plastificantes, emulsionantes, antifloculantes, ayudantes del procesado, antiestáticos, absorbedores de luz UV, antioxidantes, entrecruzantes, ignifugantes, antibacterianos o cualquiera de sus combinaciones.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (a) se realiza con un disolvente que se selecciona de entre un alcohol, agua o cualquiera de sus combinaciones.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el alcohol es isopropanol.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la matriz polimérica es apolar.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende un pretratamiento de compatibilización previo a la etapa (a) que comprende las etapas:
- (i) disolución del nanorefuerzo en un disolvente acuoso,
 - (ii) eliminación del disolvente acuoso, y
 - 40 (iii) adición de un disolvente orgánico.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la eliminación del disolvente acuoso de la etapa (ii) se realiza por un método que se selecciona de entre decantación, extracción, centrifugación o cualquiera de sus combinaciones.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde en la etapa (a) de mezclado, el porcentaje de la matriz polimérica en el disolvente es de entre un 0,1% y un 95% en peso.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el porcentaje en peso del nanorefuerzo respecto a la matriz polimérica es de entre un 0,01% hasta un 99%.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el porcentaje en peso del nanorefuerzo en el nanocompuesto es de entre el 0,1 y el 60%.
- 60 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que además comprende una etapa de tratamiento ácido del nanorefuerzo previo a la etapa (a) para la obtención del nanorefuerzo.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde en la etapa (a) de mezclado se incluye un tratamiento de homogenización por agitación y/o ultrasonidos.
- 65 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el electroestirado de la etapa (b) se realiza a una distancia entre el capilar y el soporte de entre 0,1 y 200 cm.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el electroestirado de la etapa (b) se realiza a una distancia entre el capilar y el soporte de entre 5 y 50 cm.

ES 2 369 811 A1

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el electroestirado de la etapa (b) se realiza a una velocidad de deposición entre 0,001 y 100 ml/h.
- 5 18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el electroestirado de la etapa (b) se realiza a una velocidad de deposición entre 0,01 y 10 ml/h.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 donde el electroestirado de la etapa (b) se realiza aplicando un voltaje entre 0,1 y 1000 kV.
- 10 20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde el voltaje aplicado es de entre 5 y 30 kV.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde el nanorefuerzo se selecciona de entre nanoestructuras esféricas, fibrilares, tubulares, laminares o cualquiera de sus combinaciones.
- 15 22. Procedimiento según la reivindicación 21, donde las nanoestructuras fibrilares son de celulosa.
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde la matriz polimérica se selecciona de la lista que comprende: poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliimidas, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y, gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, polisoprenos, poliacrilonitrilos, polivinil difloruro, acetato de polivinilo, polivinil alcohol, etilen vinil alcohol, policloruro de vinilo, cloruro de polivinildieno, derivados de biomasa, proteínas, polisacáridos, lípidos, biopoliésteres o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 24. Nanocompuesto obtenible por el procedimiento descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.
- 25 25. Uso del nanocompuesto según la reivindicación 24, para la obtención de materiales para la industria de automoción, aeronáutica, plástica textil, papel y cartón, juguetes, calzado, envases, construcción, electrónica, farmacéuticas o biomédicas.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

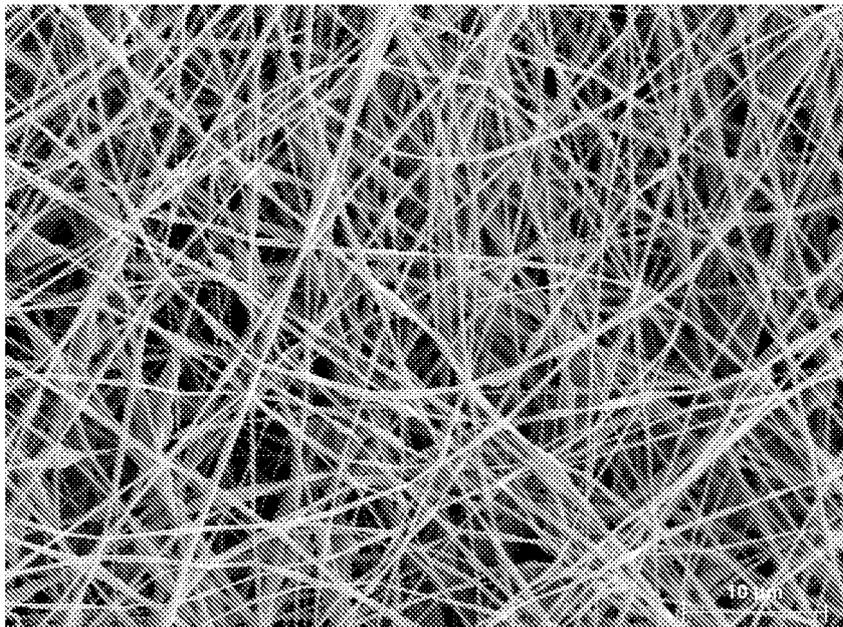


FIG. 1

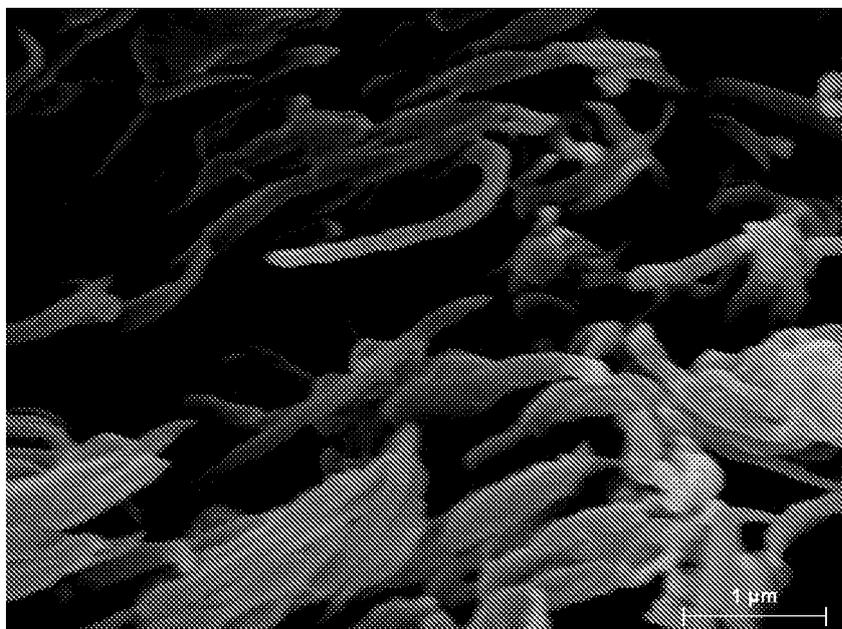


FIG. 2

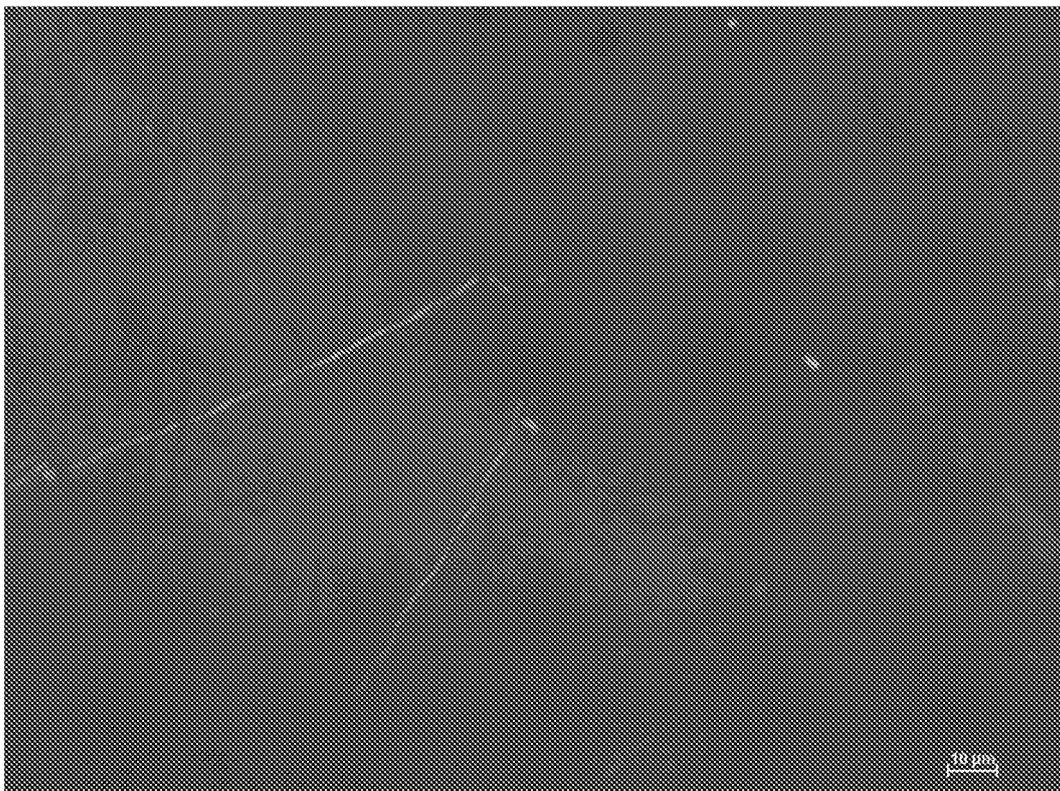


FIG. 3

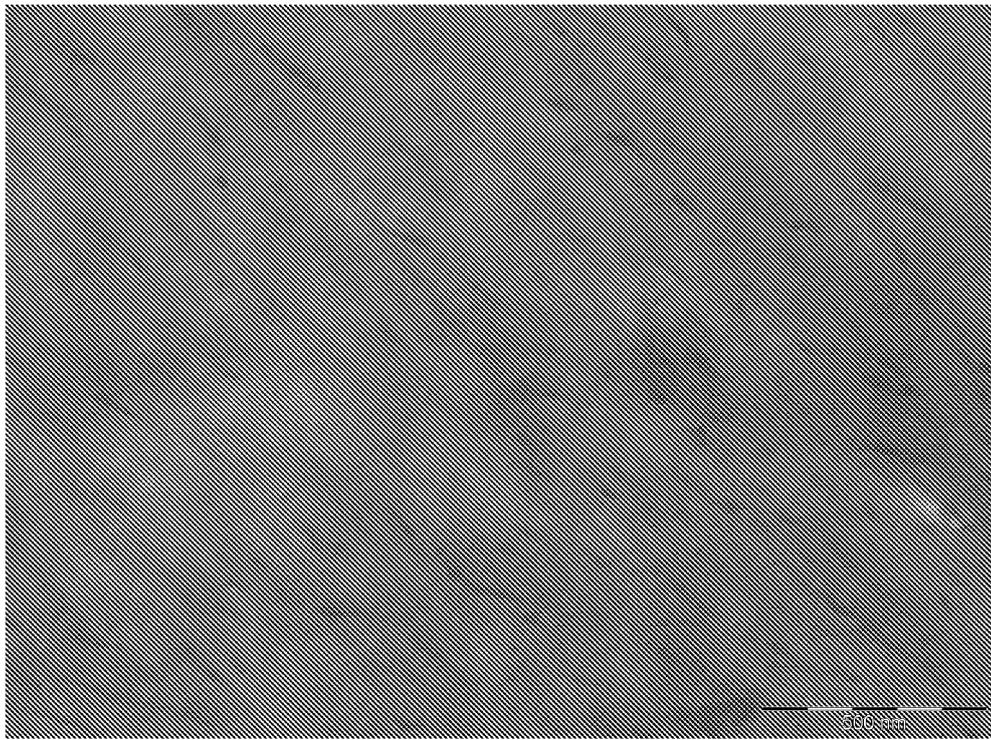


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201030663

②² Fecha de presentación de la solicitud: 04.05.2010

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **B82B3/00** (2006.01)
B82Y40/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2009065983 A1 (NANOBIOMATTER S L et al.) 28.05.2009, página 6, línea 14 – página 10, línea 32; ejemplo 1.	1-25
A	WO 2008056989 A2 (OKSMAN NISKA KRISTIINA) 15.05.2008, página 5, línea 7 – página 10, línea 6.	1-25
A	WO 2005047493 A2 (UNIV MICHIGAN STATE et al.) 26.05.2005, página 3, línea 20 – página 9, línea 21.	1-25
A	WO 2007047662 A1 (UNIV AKRON et al.) 26.04.2007, página 2, línea 32 – página 3, línea 31.	1-25

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.09.2011

Examinador
M. García González

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B82B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 7-9,13	SI
	Reivindicaciones 1-6,10-12,14-25	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-25	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2009065983 A1 (NANOBIOMATTER S L et al.) 28.05.2009, página 6, línea 14 – página 10, línea 32; ejemplo 1.	28.05.2009
D02	WO 2008056989 A2 (OKSMAN NISKA KRISTIINA) 15.05.2008, página 5, línea 7 – página 10, línea 6.	15.05.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de nanocompuestos a partir de una matriz polimérica y un nanorefuerzo mediante la técnica de electroestirado. También es objeto de la invención el nanocompuesto obtenido por dicho procedimiento así como su uso para la obtención de materiales con aplicación en diversos sectores comerciales.

El documento D01 se refiere a un proceso de fabricación de nuevos materiales para envases mediante la incorporación de nanorefuerzos, como fibras de celulosa, obtenidos por técnicas de electroestirado a matrices plásticas, como ácido poliláctico (PLA), con las siguientes etapas: disolver uno o más polímeros, electroestirado de esta disolución, mezclado en fundido del producto anterior con una matriz polimérica y procesado y conformado por métodos como inyección, extrusión, soplado, etc. (ver página 6, línea 14 - página 10, línea 32; ejemplo 1)

En consecuencia, las reivindicaciones 1-6, 10-12 y 14-25 de la solicitud carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6 LP)

En cuanto a las reivindicaciones 7-9 y 13, referentes a un tratamiento previo del nanorefuerzo para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica, tampoco se les puede conceder actividad inventiva en ausencia de un efecto técnico mejorado asociado a este pretratamiento, puesto que son conocidos en el estado de la técnica diversos métodos con esta misma finalidad (ver documento D02, página 5, líneas 12-19).

En consecuencia, las reivindicaciones 6-13 de la solicitud carecen de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el documento D01 y el estado de la técnica. (Art. 8 LP)