

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 382**

21 Número de solicitud: 201600570

51 Int. Cl.:

C08B 1/00 (2006.01)

D01F 2/02 (2006.01)

D21H 11/20 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

11.07.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.02.2017

Fecha de concesión:

07.11.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.11.2017

73 Titular/es:

**FIBLA GUARDIA , Daniel (50.0%)
C/ Espigol, nº 13 Alella
08320 El Masnou (Barcelona) ES y
JAUME CARAVACA , Aitor (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MUTJÉ PUJOL , Pere ;
DELGADO AGUILAR , Marc y
TARRÉS FARRÉS , Joaquín Agustí**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MENCHÓN, Onofre Indalecio

54 Título: **Procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa.

En el proceso tiene lugar primeramente una obtención y caracterización de las nanofibras de celulosa, en base a una reacción de oxidación de una disolución de NaBr y TEMPO, a cuya disolución se añade un volumen de NaClO manteniendo el pH constante en 10, manteniéndose durante todo el proceso la disolución en agitación constante, todo ello de forma tal que las fibras de celulosa se añaden a una matriz de etilvinilacetato en un autoclave bajo presión y temperatura determinadas, y obtener así un compuesto a base de nanofibras de celulosa con etilvinilacetato.

ES 2 600 382 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa.

5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para conseguir un material compuesto de nanofibras de celulosa con etilvinilacetato, y en cuyo procedimiento se prepara primeramente las nanofibras de celulosa, en suspensión acuosa y después se
10 mezclan con una matriz de etilvinilacetato en unas condiciones concretas, para conseguir unos resultados de caracterización de las nanofibras de celulosa y una caracterización de los correspondientes materiales compuestos obtenidos.

15 Antecedentes de la invención

Por parte del inventor no se conoce ningún procedimiento que permita obtener una aleación de nanofibras de celulosa con etilvinilacetato, en las condiciones y etapas que se describen en la presente solicitud.

20 Descripción de la invención

El procedimiento que se preconiza se basa en preparar inicialmente nanofibras de celulosa a 15 mmoles de hipoclorito sódico por gramo seco de fibra como grado de oxidación, a partir de una pasta química blanqueada de eucalipto sin refinar de manera
25 tal que la reacción de oxidación requiere de una disolución de NaBr y TEMPO a concentraciones constantes de 01 g y 0,016 g respectivamente por gramo de fibra seca a oxidar. Una vez ambos reactivos estén perfectamente disueltos en la suspensión, se deberán adicionar las fibras a oxidar a razón de 1 gr de fibra por cada 100 g totales de suspensión.

30 Para la disolución correspondiente se le añade un volumen de NaClO necesario para el nivel de oxidación deseado, manteniendo el pH constante en 10, todo ello de manera tal que un grado de oxidación de 15 mmoles indica que se deben añadir 15 mmoles de NaClO por gramo de fibra seca de manera tal que una vez adicionado todo el volumen de
35 NaClO se sigue la reacción con NaOH 0,01 M para mantener el pH a 10 finalizando la reacción una vez estabilizado el pH en 10, de manera que durante todo el proceso de oxidación se mantendrá la disolución en agitación constante durante un penado de tiempo comprendido entre 2 y 5 horas.

40 En cuanto a la reacción de oxidación de la celulosa catalizada por TEMPO, decir que la desestructuración de la fibra se efectúa mediante un homogeneizador de alta prestan, consistiendo el procedimiento en la introducción de la suspensión de fibras pretratadas químicamente y lavadas con agua, y el paso por el homogeneizador de acuerdo con la siguiente secuencia:

45 Tres pasadas a 300 bar tres pasadas a 6 bar y 3 pasadas a 900 bar de manera tal que ese incremento gradual de la prestan se realiza para evitar obturaciones en las cámaras del equipo.

50 Obtenidas las nanofibras de celulosa, se caracterizaron de acuerdo con la metodología que se describe a continuación:

I) Contenido en grupos carboxilos

5 El contenido en grupos carboxilos (-COOH) se determina mediante valoración conductimétrica dando como resultado mmols de grupos COOH por gramo de CNF. Se determina el intercambio del protón del grupo carboxilo por Na⁺.

II) Rendimiento

10 Para el cálculo del rendimiento del proceso en CNF se centrifuga una suspensión al 0,2% de CNF durante 20 minutos a 4500 rpm aislando la fracción de nanofibras de las fibras no fibriladas o parcialmente fibriladas que pasaran al sedimento. Este residuo se seca y se determina el valor del rendimiento.

15 III) Demanda catiónica

La demanda catiónica se determina a partir de la cantidad de polímero catiónico necesario para neutralizar la superficie de las fibras. El reactivo (polímero catiónico) que se utiliza es el cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC) y para llevar a cabo este ensayo se utiliza el aparato Mutek PCD 04 que permite detectar la carga de la partícula.

20 Se diluyen y dispersan 0,04 g de CNF (peso seco) en 1 L de agua destilada con agitación mecánica durante 10 min a 3000 rpm y se procede a la adición sobre 10 ml de esta disolución de 25 ml de cloruro de poli-DADMAC a concentración conocida. Se procede según una determinación normal.

25 IV) Valor de retención de agua (WRV)

El valor de retención de agua o water retention value (WRV) indica la cantidad de agua enlazada químicamente a la celulosa y permite determinar la capacidad que tienen las fibras para absorber agua e hincharse, la determinación del WRV se realiza según norma TAPPI UM 256.

V) Transmitancia

35 La Transmitancia se determina mediante un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu. Se determina el valor de Transmitancia dentro del rango de 400 a 800 nm de longitud de onda de una suspensión de CNF al 0,1%

40 VI) Grado de polimerización

El grado de polimerización se corresponde con el valor de unidades monoméricas que forman una cadena polimérica. La determinación del grado de polimerización sobre fibras celulósicas se obtiene a partir de la viscosidad intrínseca (η) de una suspensión de fibras en cobre etilendiamina a 25°C preparada según norma UNE 57-039-92 y determinación mediante viscosímetro capilar.

45 Todo el proceso de preparación de las CNF fue cuantificado desde el punto de vista de consumo energético utilizando un analizador de redes Circutor CVM-C 10.

50 Las fibras de celulosa CNF se adicionan a una matriz de etilvinilacetato EVA en una autoclave bajo presión y temperatura.

Se preparó una dispersión de CNF al 0,2wt% en agua mediante agitación en Ultraturrax, para así asegurar una correcta dispersión e individualización de las CNF. Seguidamente, se adicionó EVA a la suspensión acuosa hasta conseguir una relación de EVA/CNF de 20/1 con el propósito de obtener materiales compuestos reforzados con un 5wt% de CNF. La suspensión, totalmente heterogénea, se introdujo en una autoclave y se llevó a una temperatura de 110°C a presion de vapor con el propósito de fundir el EVA en la suspensión.

El resultado no fue lo esperado siendo muy limitada la dispersión del EVA en la suspensión acuosa e impidiendo así la dispersión de las CNF en la matriz. No obstante sí que se pudo observar como el EVA alcanzaba su punto de fusión y se dispersaba parcialmente, siendo imposible su total dispersión.

Para tratar de solventar ese problema, se determinó una temperatura de trabajo en una mezcladora de doble husillo Brabender, donde se dan lecturas de la resistencia que opone el material en función de la temperatura de trabajo, siendo indicativa de la temperatura a la cual se debe procesar el material.

Adición de CNF en la matriz de EVA y caracterización de los materiales compuestos

Las CNF se adicionaron en la matriz de EVA en la mezcladora de doble husillo (con giro concéntrico) Brabender. Primeramente, se precalentó el equipo hasta la temperatura de trabajo para posteriormente incorporar la matriz de EVA. Cuando el torque del equipo fue constante se adicionaron las nanofibras de celulosa en suspensión acuosa (concentración del 1wt%). Dicha concentración hizo imperativo un tiempo de mezclado prolongado para evaporar toda el agua presente en la suspensión de CNF. El resultado no fue satisfactorio debido a dos factores.

- Presencia de cavidades con aire y agua en el material compuesto resultante.
- Color amarillento del material compuesto como consecuencia del prolongado tiempo de exposición de las CNF en la Brabender.

Para contrarrestar el efecto de las cavidades y el color amarillento el equipo investigador decidió incrementar la concentración de la suspensión de las CNF, reduciendo así la cantidad de agua por unidad de masa de CNF. En este sentido, previamente a su incorporación a la matriz de EVA, la suspensión de CNF se llevó a 105°C en una estufa hasta alcanzar una concentración del 5wt%, habiendo reducido la masa de agua de forma considerable. El material compuesto resultante cualitativamente presentaba un aspecto similar al de la matriz. Así pues, el material compuesto se introdujo en una inyectora de plásticos para obtener probetas estándar en forma de hueso (Tipo II). Las probetas resultantes fueron acondicionadas durante 48 h a una temperatura comprendida entre 22 y 24°C y 50% de humedad relativa para ser caracterizadas de acuerdo con la norma ASTM D638.

Asimismo, con el material compuesto resultante se prepararon films del mismo gramaje que presentaba el film de EVA facilitado para la realización del proyecto. Los films se obtuvieron mediante prensado en caliente de acuerdo con la metodología siguiente que se describe a continuación:

Primeramente, se dispuso una cantidad conocida de material compuesto entre dos láminas de acetato de celulosa y se introdujo en la prensa de platos calientes a 110°C sin aplicar presión para asegurar que el EVA fundía correctamente. A continuación, se preno aplicando una fuerza de 100 kN, siendo esta Incrementada progresivamente hasta 300kN durante 20 minutos. Los films resultantes se caracterizaron a tracción siguiendo la misma norma que se utiliza para la determinación de las propiedades a tracción del papel (ISO 1924-2).

Con el propósito de mejorar la dispersión de las CNF en la matriz de EVA, el equipo investigador exploró la opción de Incorporar dímero de alquil ceteno (AKD) a la suspensión de CNF, hidrofobizando así parcialmente las CNF.

En definitiva, los resultados obtenidos corresponderán a la caracterización de los materiales compuestos

La caracterización de las CNF obtenidas para la realización de la presente invención se refleja en la siguiente tabla:

CNF

NaClO (mmol/g)	15
Desestructuración	Homogeneización (3p300/3p600/3p900)
Contenido de carboxilos ($\mu\text{eq-g/g}$)	1278
Demanda catiónica ($\mu\text{eq-g/g}$)	1850
Rendimiento de fibrilación (%)	>95
WRV (%)	10,8
Transmitancia a 600nm	91,3
Grado de polimerización	324

Nanofibras de celulosa a menores grados de oxidación conducen a rendimientos de nanofibrilación similares pero con transmitancias y superficies específicas inferiores, hecho que limita su uso para la aplicación final que se pretende alcanzar. No obstante, paradójicamente, menores grados de oxidación conducen a menor capacidad de retención de agua hecho que facilitaría su utilización a elevadas temperaturas para ser Incorporadas en la matriz de EVA.

En cuanto a la caracterización de los materiales compuestos. se tiene que los resultados del ensayo a tracción correspondientes a las probetas obtenidas por inyección se reflejan en la siguiente tabla:

% CNF	σ_{tc} (MPa)	ϵ_{tc} (mm)	ϵ_{tc} (%)
0	3,17	88,47	80,4
1	3,21	73,18	66,5
2	4,13	66,12	60,1
3	4,27	61,03	55,5
5	4,22	59,02	53,7

5 Tal y como se constata en la tabla anterior, el efecto del AKD es positivo en lo que a incremento de propiedades físico-mecánicas se refiere. Esto se debe a la mayor facilidad de dispersión que presentan las CNF cuando los grupos hidroxilos superficiales están parcialmente bloqueados, pues el proceso de curado del AKD no se llevó a cabo hasta después de haber sido dispersadas en la matriz de EVA.

10 Por lo que respecta a las transmitancias, en todos los casos se superó el 90% a 700nm, dando lugar a films aparentemente transparentes obteniendo valores inferiores en aquellos films reforzados con CNF.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa, realizándose el proceso a 15 mmoles de hipoclorito sódico como grado de oxidación partiendo de una pasta química blanqueada de eucalipto sin refinar **caracterizado** porque por cada gramo de fibra seca a oxidar se utiliza una disolución de NaBr y TEMPO a concentraciones constantes de 0,1 g a 0,016 g respectivamente, con mantenimiento de las consistencias al 1%, añadiendo a la disolución un volumen de NaClO, manteniendo el pH constante en 10 con la particularidad de que la reacción de oxidación se continua con la adición de NaOH 0,01 M para mantener el pH en 10, efectuándose durante todo el proceso de oxidación una agitación constante de la disolución durante un intervalo de tiempo comprendido entre 2 y 5 horas, para conseguir nanofibras de celulosa en suspensión acuosa.
2. Procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa según reivindicación 1^a, **caracterizado** porque en la reacción de oxidación de la celulosa catalizada por TEMPO se establece una desestructuración de la fibra mediante uno homogeneizador, realizándose una introducción de las fibras en suspensión previo tratado químico y lavado en agua, efectuándose tres pasadas por el homogeneizador a 300 bar; tres pasadas a 600 bar y tres pasadas a 900 bar.



②① N.º solicitud: 201600570

②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KURAMAE R. et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses. Reactive and Functional Polymers, 05/07/2014, Vol. 85, páginas: 126 - 133. 2.2 TEMPO-mediated oxidation of holocelluloses, 2.3 Mechanical disintegration treatment of TOHs in water, 3.1 TEMPO-mediated oxidation of plant holocelluloses.	1,2
A	RODIONOVA, G. et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: effect of surface morphology on water resistance. Cellulose, 22/05/2012, Vol. 19, N° 4, páginas: 1115 - 1123. Nanofiber preparation.	1,2
A	SAITO, T. et al. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native. Biomacromolecules, 2007, Vol. 8, N°8, páginas: 2485 - 249. Experimental Section.	1,2
A	Delgado-Aguilar, M., et al. Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. Cellulose, 17/10/2014, Vol. 22, N° 1, páginas: 789-802. Preparation of CNF.	1,2

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
30.01.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/5



- ②① N.º solicitud: 201600570
②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	OKSMAN, K. et al. Handbook of Green Materials: Processing Technologies, Properties and Applications. Londres: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2014. Capítulo 4.	1,2

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
30.01.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08B1/00 (2006.01)

D01F2/02 (2006.01)

D21H11/20 (2006.01)

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

C08B, D01F, D21H

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, NPL, BIOSIS, XPESP, COMPENDEX, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.01.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1,2	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	KURAMAE R. et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses.	05.07.2014

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

La solicitud se refiere a un procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de nanofibras de celulosa a partir de diferentes tipos de pastas celulósicas, entre ellas eucalipto, donde se parte de una suspensión de 1 g de pasta de celulosa en 100 ml de agua, que contiene bromuro de sodio NaBr (0.1g/g fibra) y reactivo TEMPO (0.016g/g fibra), y donde la oxidación comienza con la adición de hipoclorito sódico (NaClO), que se añade en cantidades de 2.5 hasta 15 mmol, manteniéndose el valor de pH constante en 10 gracias a la adición continua de una disolución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH). A continuación las nanofibras son lavadas con agua y sometidas en forma de suspensión a un tratamiento de desestructuración en un homogeneizador de doble cilindro (Ver 2.2 TEMPO-mediated oxidation of holocelluloses, 2.3 Mechanical disintegration treatment of TOHs in water, 3.1 TEMPO-mediated oxidation of plant holocelluloses).

A la vista de lo anterior, las características técnicas de la reivindicación 1 ya son conocidas del documento D01, y en consecuencia la reivindicación 1 no es nueva a la vista del estado de la técnica conocido (Art. 6.1 LP).

La reivindicación 2 se refiere a un post-tratamiento de la fibra obtenida consistente en lavado con agua y desestructuración en un homogeneizador de alta presión. La única diferencia entre el post-tratamiento recogido en la reivindicación 2 y el divulgado en el documento D01, es la utilización de un tipo diferente de homogeneizador, considerándose ambas opciones equivalentes en ausencia de un efecto técnico mejorado, y no implicando en consecuencia actividad inventiva (Art. 8.1 LP).