

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 986**

51 Int. Cl.:

C08B 15/00	(2006.01)
C08J 9/36	(2006.01)
C08J 9/42	(2006.01)
C08L 1/00	(2006.01)
C08J 9/28	(2006.01)
C08J 9/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2011 PCT/IL2011/000714**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO2012032514**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2011 E 11770874 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2613935**

54 Título: **Materiales compuestos basados en celulosa**

30 Prioridad:

07.09.2010 US 380538 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2017

73 Titular/es:

**YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY
OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM
LTD. (100.0%)
Hi Tech Park Edmond Safra Campus Givat Ram
91390 Jerusalem, IL**

72 Inventor/es:

**SHOSEYOV, ODED;
HEYMAN, ARNON;
LAPIDOT, SHAUL;
MEIROVITCH, SIGAL;
NEVO, YUVAL y
GUSTAFSSON, TORD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 617 986 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

Materiales compuestos basados en celulosa

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a espumas de celulosa y materiales compuestos de alta resistencia que comprenden celulosa y un material polimérico. La invención se refiere también a sus aplicaciones como materiales de núcleo y/o estructurales.

10

Antecedentes de la invención

La celulosa es un polisacárido que tiene una cadena lineal de varios cientos a más de diez mil moléculas de D-glucosa unidas mediante enlaces $\beta(1 - 4)$. La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de las plantas verdes, muchas formas de algas y los oomycetes. La celulosa es también el componente principal de la madera, y por lo tanto del papel, y es el compuesto orgánico más común en la Tierra. Alrededor del 33 por ciento de toda la materia vegetal es celulosa (el contenido de celulosa del algodón es del 90 por ciento y el de la madera es del 40 al 50 por ciento).

15

20

Los cristales filamentosos de celulosa (CW) también conocidos como celulosa nanocristalina (NCC) son fibras producidas a partir de celulosa; los NCC son típicamente monocristales de alta pureza. Constituyen una clase genérica de materiales que tienen resistencias mecánicas equivalentes a las fuerzas de unión de átomos adyacentes. La estructura altamente ordenada resultante produce no sólo resistencias inusualmente altas, sino también cambios significativos en las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, dieléctricas, conductivas e incluso superconductoras. Las propiedades de resistencia a la tracción de los NCC son muy superiores a las de los actuales refuerzos de alto contenido en volumen y permiten la elaboración de las mayores resistencias compuestas alcanzables. Una revisión de la literatura sobre los NCC, sus propiedades y su posible uso como una fase de refuerzo en aplicaciones de nano-compuestas está dada por [1-3].

25

30

Otro tipo de material nanocelulósico es la nanofibra, conocida como Celulosa Micro Fibrilizada (MFC) o Celulosa Nanofibrilar (NFC) que es producida, por ejemplo, mediante tratamiento enzimático principalmente de pulpa blanqueada seguida de cizallamiento y homogeneización principalmente de pulpa blanqueada. En algunos casos se aplican pretratamientos enzimáticos para reducir la energía de producción requerida. Debido a las condiciones relativamente suaves empleadas, la celulosa amorfa permanece intacta, resultando en fibras micrómetros largas con un diámetro nano-métrico [4].

35

La celulosa (BC) bacteriana es un producto extracelular nanoestructurado obtenido de ciertas bacterias productoras de celulosa como *Gluconobacter Xilinus* [5]. Las fibrillas de celulosa, que son generalmente de mayor cristalinidad y pureza que las obtenidas a partir de fuentes vegetales (como no hay lignina o hemicelulosas presentes), son inherentemente de dimensiones nanométricas en su sección transversal.

40

Las espumas poliméricas son materiales de gran importancia en el campo de los materiales compuestos. Las espumas se utilizan para muchas aplicaciones, por ejemplo, para aislamiento, piezas estructurales tales como tableros de coches, así como para materiales de núcleo en la fabricación de paneles intercalados compuestos para lograr una alta resistencia, disipación de energía, aislamiento y reducción de peso. Las espumas convencionales se producen a partir de polímeros a base de aceite tales como cloruro de polivinilo espumado (PVC), polietileno (PE), poliuretano (PU), poliestireno (PS), polimetacrilimida (PMI) y polipropileno (PP). Las espumas poliméricas transmiten propiedades de alto aislamiento y reducción de peso; sin embargo, algunos tienen baja resistencia y como todos son a basados en combustibles fósiles, presentan una desventaja ambiental clara.

45

50

Recientemente, se demostró que tanto los NCC como nanofibras pueden procesarse en espumas por métodos simples. El método preferido para la producción de tales espumas es fundir los NCC o una suspensión de nanofibras en moldes seguido por liofilización. Las espumas pueden producirse también por cualquier otra técnica de espumación tal como extracción de fluido supercrítico, microfluídica, etc. Las espumas resultantes también denominadas aerogeles son altamente porosas y ligeras. Sin embargo, estas espumas muestran baja resistencia a la compresión y por lo tanto su utilización como materiales de núcleo es limitada [3].

55

Se ha demostrado que los NCC mejoran significativamente las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos compuestos. Sin embargo, para lograr una suspensión homogénea de los NCC en una resina polimérica, es necesario un equipo de alta energía y a menudo caro [6]. Pranger y Tannenbaum [7] han demostrado que la resina de furano puede ser dispensada por celulosa nanofibrilar tratada con azufre seco y servir como catalizador para la polimerización de furano.

60

En [13], se describen nanocompuestos de polímero, nanopartículas que contienen organogeles utilizados en la formación de nanocompuestos poliméricos y métodos para formar los nanocompuestos de polímero y los organogeles que contienen nanopartículas.

5 Referencias

- [1] De Souza Lima, M. y R. Borsali, microcristales de celulosa tipo Rodlike: Estructura, propiedades y aplicaciones. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. 25(7).
- 10 [2] Samir, M., F. Alloin, y A. Dufresne, revisión de la investigación reciente en cristales filamentosos de celulosa, sus propiedades y su aplicación en el campo de los nanocompuestos. *Biomacromolecules*, 2005. 6(2): p. 612-626.
- [3] Eichhorn, S., et al., Revisión: investigación internacional actual en nanofibras y nanocompuestos de la celulosa. *Revista de Ciencia de Materiales*. 45(1): p. 1-33.
- 15 [4] Pääkkö, M., et al., I nanofibras de celulosa nativa larga y enredada que permiten aerogeles flexibles y plantillas jerárquicamente porosas para funcionalidades. *Soft Matter*, 2008. 4(12): p. 2492-2499.
- [5] Ross, P., et al., Biosíntesis de celulosa y función en bacterias. *Microbiol. Rev.*, 1991. 55(1): 35-58.
- 20 [6] Oksman, K., D. Bondeson, y P. Syre, Nanocompuestos Basados en Cristales filamentosos de celulosa y plásticos celulósicos. 2006, Solicitud de Patente US No. 2008/0108772
- [7] Pranger, L. y R. Tannenbaum, Nanocompuestos de base Biológica Preparados por Polimerización In Situ de Alcohol Furfurílico con Cristales filamentosos de celulosa o arcilla de Montmorillonita. *Macromolecules*, 2008. 41(22): p. 8682-8687.
- 25 [8] Bondeson D, Mathew A, Oksman K: Optimización del aislamiento de nanocristales de celulosa microcristalina por hidrólisis ácida. *Cellulose* 2006, 13(2): 171-180.
- 30 [9] Svagan AJ, Samir MAS, Berglund LA: Espumas biomiméticas de alto rendimiento mecánico basadas en paredes celulares nanoestructuradas reforzadas por nanofibrillas nativas de celulosa. *Advanced Materials* 2008, 20(7): 1263-1269.
- 35 [10] Blaker JJ, Lee KY, Li X, Menner A, Bismarck A: Espumas de polímero nanocompuesto renovables sintetizadas a partir de plantillas de emulsión Pickering. *Green Chemistry* 2009, 11(9): 1321-1326.
- [11] Li Y, Ren H, Ragauskas AJ: Espuma rígida de poliuretano reforzada con cristales filamentosos de celulosa: Síntesis y caracterización. *Nano-Micro Letters* 2010, 2(2): 89-94.
- 40 [12] Capadona J, Shanmuganathan K, Tyler D, Rowan S, Weder C: Nanocompuestos de polímero sensible a los estímulos inspirados en la dermis del pepino de mar. *Science* 2008, 319(5868): 1370.
- [13] Estados Unidos 2008/0242765 A1

45 Sumario de la invención

Los inventores de la presente invención han desarrollado un procedimiento para la preparación de materiales de espuma de nanomateriales de celulosa. Los materiales de espuma proporcionan la oportunidad de fabricar

50 materiales y artículos compuestos de alta resistencia y alta calidad con polímeros termoestables/termoplásticos. El alcance de las reivindicaciones de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas.

Como se describe aquí, los materiales de espuma y los compuestos correspondientes pueden estar basados en nano-materiales de celulosa, tales como cristales filamentosos de celulosa (CW), también conocidos como celulosa

55 (NCC) nanocristalina, celulosa (MFC) microfibrilada y celulosa (BC) bacteriana. Los procesos de la invención requieren una inversión energética muy baja y producen espumas de nanocelulosa con base biológica y que presentan aplicaciones tanto como materiales de núcleo como materiales de aislamiento y materiales industriales estructurales, por ejemplo, en las industrias de materiales compuestos y de envasado.

Por lo tanto, en un aspecto de la presente invención se proporciona un artículo compuesto construido de un armazón

60 de nanomaterial de celulosa y al menos una resina de polímero (de un polímero termoestable o termoplástico), siendo el armazón de nanomaterial de celulosa de un material seleccionado de cristales filamentosos de celulosa (CW, también conocido como celulosa nanocristalina, NCC), y celulosa microfibrilar (MFC), estando al menos una resina polimérica ocupando al menos parcialmente una pluralidad de poros en el armazón y estando el armazón

65 dispuesto en nano-láminas.

- 5 Como se conoce en la técnica, los NCC son nanopartículas de tipo barra cristalina alargadas y las MFC son cadenas alargadas que consisten en segmentos cristalinos y amorfos alternantes. Como se usa aquí, MFC también abarca celulosa (NFC) nanofibrilada. La celulosa (BC) bacteriana es un producto extracelular nanoestructurado obtenido de ciertas bacterias productoras de celulosa tales como *Gluconobacter Xilinus*. Las fibrillas de celulosa, que son generalmente de mayor cristalinidad y pureza que las obtenidas a partir de fuentes vegetales, son inherentemente de dimensiones nanométricas.
- 10 En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa se caracteriza por tener al menos 50% de cristalinidad. En otras realizaciones, el nanomaterial de celulosa es monocristalino.
- 15 En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa, producido como partículas (por ejemplo, fibrillas, o en otros casos como material cristalino) a partir de celulosa de diversos orígenes, como se detalla adicionalmente más adelante, se selecciona para tener una longitud de al menos aproximadamente 100 nm. En otras realizaciones, son como máximo de aproximadamente 1.000 μm de longitud. En otras realizaciones, las nanopartículas tienen entre aproximadamente 100 nm y 1.000 μm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 900 μm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 600 μm de longitud, o entre aproximadamente 100 nm y 500 μm de longitud.
- 20 En algunas realizaciones, las nanopartículas tienen entre aproximadamente 100 nm y 1.000 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 900 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 800 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 600 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 500 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 400 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 300 nm de longitud, o entre aproximadamente 100 nm y 200 nm de longitud.
- 25 El espesor del nanomaterial de celulosa puede variar entre aproximadamente 5 nm y 50 nm.
- Las fibrillas del nanomaterial de celulosa pueden seleccionarse para tener una relación de aspecto (relación longitud-diámetro) de 10 y más. En algunas realizaciones, la relación de aspecto es 67-100.
- 30 En algunas realizaciones, donde el nanomaterial de celulosa es NCC, se seleccionó para estar entre aproximadamente 100 nm y 400 nm de longitud y entre aproximadamente 5 nm y 30 nm de espesor.
- En algunas realizaciones, el compuesto de la invención comprende al menos dos tipos de nanomaterial de celulosa.
- 35 Como se usa en el presente documento, la "resina polimérica" se refiere a una resina de al menos un polímero termoestable y/o al menos un polímero termoplástico, que se somete a curado por calentamiento, una reacción química y/o irradiación. La resina puede ser una molécula natural sintética, semisintética o modificada químicamente. La resina también puede obtenerse a partir de diversas fuentes naturales, tales como aceites naturales.
- 40 En algunas realizaciones, la resina polimérica es al menos una resina polimérica termoestable, que es sintética, semisintética u obtenida a partir de una fuente natural (ya sea como un material de resina modificado o no modificado). Ejemplos no limitativos de tales resinas termoestables incluyen: polímeros de silicona termoendurecidos tales como elastómeros de silicona curados, geles de silicona y resinas de silicona; y polímeros orgánicos termoestables tales como resinas de furano, resinas de aminoresina epoxi, poliuretanos (polioles e isotocianatos), poliimididas, resinas fenólicas, resinas de éster de cianato, resinas de bismaleimida, poliésteres, resinas acrílicas y otras.
- 45 En algunas realizaciones, el al menos un polímero es de base biológica. Ejemplos no limitativos de tales resinas de base biológica incluyen: acrilato de aceite de soja epoxidado curable con UV (UCB, Ebecryl 860), triglicéridos de linaza y anhídridos de ácido policarboxílico (Biocompuestos y más, PTP), acrilato de triglicérido (Cogins, Tribest S531), residuos de aceite de pino epoxidado (Amroy, EP OBIOX™), DSM Palapreg® ECO P55-01, Ashland Envirez® de recursos renovables y reciclados, poliéster insaturado con aceite de soja (Reichhold, POLYLITE 31325-00), resinas epoxi líquidas a base de glicerina (Huntsman) y otras.
- 50 En algunas realizaciones, la al menos una resina termoestable es una resina de furano. En algunas realizaciones, la resina de furano se selecciona de resina de alcohol furfurílico líquido, resina de alcohol furfurílico-formaldehído, resina de alcohol furfurílico-furfural-formaldehído, resina de alcohol furfurílico-fenol, resina de alcohol furfurílico-urea-formaldehído, resina de alcohol furfurílico-ureapenol y resina de fenol furfural.
- 55 En algunas realizaciones, la resina de furano es resina de alcohol furfurílico.
- 60 En algunas realizaciones, la resina de furano es una resina de furano termoestable de base biológica producida a partir del bagazo de caña de azúcar (por ejemplo, BioRez™, una resina de dos componentes producida por Transfuran Chemicals bvba, Geel, Bélgica).
- 65

De acuerdo con la presente invención, el furano se puede usar en una concentración de aproximadamente 85% (en agua). En algunas realizaciones, la resina de furano se diluye en agua, o en un disolvente soluble en agua tal como etanol, a una concentración de 10-65%. En otras realizaciones, se añade un catalizador a la resina de furano para catalizar la reacción.

En otras realizaciones, la resina polimérica es al menos una resina termoplástica. Ejemplos no limitativos de tales resinas termoplásticas incluyen: poliolefinas, termoplásticos polares, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno, poliacrilonitrilo, poliácridatos, poliácridamidas, polímeros de acetato de vinilo, polímeros de alcohol vinílico, plásticos celulósicos, elastómeros termoplásticos, poliuretanos termoplásticos, elastómeros termoplásticos basados en poliéster, poliésteres termoplásticos, polietileno tereftalato, tereftalato de polibutileno, mezclas termoplásticas compatibilizadas, poliactal, poliéteres, poliarilatos, policarbonatos, poliamidas, poliimididas, polibenzimidazoles, polihidracidas aromáticas y polioxadiazoles, polifenilquinoxalinas, sulfuro de polifenileno, vinileno polifenileno, termoplásticos conductores, compuestos termoplásticos conductores, poli (aril éter sulfona)s, poli (aril éter cetona)s, poli (aril éter cetona-co-sulfonas), poli (aril éter cetona amida)s, politetrafluoroetileno y mezclas de los mismos.

En otras realizaciones, la al menos una resina se selecciona de un poliéster estándar, un epoxi y caucho natural.

En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa es NCC y la al menos una resina polimérica es resina de alcohol furfurílico.

El artículo compuesto de la invención comprende un nanomaterial de celulosa, tal como NCC, y al menos un polímero (que proviene de la resina correspondiente, por ejemplo, una resina de furano), a una relación en peso de celulosa:polímero entre aproximadamente 1:100 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación en peso es 1:90, o 1:80, o 1:70, o 1:60, o 1:50, o 1:40, o 1:30, o 1:20 o 1:10 celulosa-nano-material al polímero. En otras realizaciones, la relación es 1:11, 1:12, 1:13, 1:14, 1:15, 1:16, 1:17, 1:18, 1:19, 1:20, 1:21, 1:22, 1:23, 1:24, 1:25, 1:26, 1:27, 1:28, 1:29, 1:30, 1:31, 1:32, 1:33, 1:34, 1:35, 1:36, 1:37, 1:38, 1:39, 1:40, 1:41, 1:42, 1:43, 1:44, 1:45, 1:46, 1:47, 1:48, 1:49, 1:50, 1:51, 1:52, 1:53, 1:54, 1:55, 1:56, 1:57, 1:58, 1:59, 1:60, 1:61, 1:62, 1:63, 1:64, 1:65, 1:66, 1:67, 1:68, 1:69, 1:70, 1:71, 1:72, 1:73, 1:74, 1:75, 1:76, 1:77, 1:78, 1:79, 1:80, 1:81, 1:82, 1:83, 1:84, 1:85, 1:86, 1:87, 1:88, 1:89, 1:90, 1:91, 1:92, 1:93, 1:94, 1:95, 1:96, 1:97, 1:98, 1:99 o 1:100. Debe entenderse que, por ejemplo, "una proporción de 1:67" celulosa-nano-material a resina es equivalente a una relación de 2:134, 4:268, 30:2010, etc.

Como se ha indicado anteriormente, el artículo compuesto de la invención está construido de un armazón de un nanomaterial de celulosa y al menos un polímero, en donde el polímero forma una continuidad del material dentro de dicho armazón, es decir, en una pluralidad de poros en el armazón, y el armazón está dispuesto en nanolaminas. En algunas realizaciones, el material compuesto tiene porosidad homogénea. Con el fin de dotar a un artículo compuesto de la invención con una estabilidad mecánica incrementada, dependiendo de la aplicación final deseada, el artículo puede laminarse con una película de un material natural o sintético. La estratificación puede ser por una o más películas de laminación situadas en uno o más lados del artículo. Por ejemplo, cuando el artículo es sustancialmente plano, puede ser laminado en ambas caras con uno o más materiales de laminación. Donde el artículo está construido como un cubo tridimensional, puede ser laminado en todas sus seis caras. La película de laminación puede ser de un material seleccionado de telas naturales, incluyendo lino, sisal, fibras de madera de cáñamo y algodón. Otros materiales de laminación pueden seleccionarse de fibra de lana mineral, lana de vidrio, fibras de vidrio, fibras sintéticas tales como aramida, materiales de papel, materiales plásticos y fibras de carbono.

Sin estar unidos a ellos, los artículos laminados, es decir, los laminados producidos de acuerdo con la invención, son adecuados para su uso en revestimientos interiores (por ejemplo, en automóviles, barcos, aviones, etc.), como material ignífugo y/o artículo retardador de llama, como aisladores para fines de aislamiento (por ejemplo, cuando se utiliza fibra de lana mineral), como materiales amortiguadores de choque y otros.

En algunas realizaciones ejemplares, la invención proporciona un material compuesto basado en NCC laminado con hojas de papel plano. Generalmente, tal laminado, como es el caso con cualquier otro laminado de la invención, puede construirse uniendo por lo menos dos láminas planas del mismo material de laminación o diferentes, sobre una superficie exterior (cara) de un artículo. La laminación puede llevarse a cabo en presencia de presión y/o calor. En algunas realizaciones, las capas o láminas están compuestas por una mezcla homogénea de dos o más materiales. En otras realizaciones, los materiales se distribuyen de forma no homogénea en cada una de las al menos dos capas o láminas. Así, por ejemplo, un artículo de la invención puede ser laminado sobre una de sus caras con un material de papel y sobre otra de sus caras con un tejido natural tal como lino.

Los artículos de la invención pueden ser manipulados a una forma y tamaño deseados.

Se da a conocer aquí un proceso de producción de un artículo compuesto, comprendiendo el procedimiento:

(a) obtener un armazón de nanomaterial de celulosa (espuma, aerogel), por ejemplo, compuesto de NCC y/o MFC

(b) infiltrar una resina líquida de al menos un polímero al armazón para obtener continuidad de la resina en el armazón;

5 (c) curar el producto de la etapa (b) para obtener un curado parcial o completo de la resina.

En algunas realizaciones, el proceso comprende además la etapa de reticulación del nanomaterial de celulosa que forma el armazón antes de la infusión de la resina.

10 En algunas realizaciones, el armazón comprende una mezcla de NCC y MFC.

El endurecimiento de la resina dentro del armazón puede realizarse a diversas temperaturas entre 1°C y entre aproximadamente 80°C. En algunas realizaciones, el curado es alcanzable a temperatura ambiente, sin necesidad de calentamiento externo. En otras realizaciones, sin embargo, el curado es alcanzable calentando el armazón infundido con la resina a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 200°C. En otras realizaciones, la temperatura de curado está entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 150°C.

20 En algunas realizaciones, el material de resina se infunde junto con al menos un acelerador o un catalizador para permitir un curado eficaz, un curado rápido y/o curado a baja temperatura.

En otras realizaciones, la resina contiene nanomaterial de celulosa, por ejemplo, NCC y/o MFC.

25 En otras realizaciones, la resina se diluye con un disolvente orgánico, tal como etanol o acetona o con agua. En algunas realizaciones, el exceso de resina se drena, por ejemplo, mediante vacío, o cualquier otro método para drenar el exceso de líquido, como es evidente para el técnico experto, antes, durante o después del curado parcial.

Se pueden añadir materiales adicionales al material compuesto, en cualquier etapa del proceso de producción. Algunos ejemplos no limitativos de materiales que se pueden añadir adicionalmente al material compuesto incluyen nanopartículas, que pueden añadirse para modificar la resistencia del material compuesto su forma y aspecto del revestimiento. Las nanopartículas añadidas al material compuesto de la invención pueden ser, por ejemplo, nanopartículas de TiO₂. La adición de nanopartículas de TiO₂ es de gran importancia para conseguir, por ejemplo, efectos ópticos diferentes en el revestimiento del material compuesto. En algunas realizaciones, se añaden nanopartículas de plata al material compuesto de la invención, con el fin de mejorar las propiedades antimicrobianas del material compuesto. En otras realizaciones, se añaden nanoarcillas al material compuesto para reforzar mecánicamente el material compuesto y dotar al material compuesto de propiedades de resistencia al fuego.

40 En algunas realizaciones adicionales, se añade un nanomaterial de celulosa adicional al material compuesto, durante la preparación de material compuesto, según sea necesario por la aplicación dirigida.

Típicamente, el proceso de curado no da lugar a la asociación química (formación de enlaces químicos) del material polimérico al nanomaterial que compone el armazón. Por lo tanto, en algunas realizaciones, no existe asociación química (no existen enlaces químicos) entre el polímero curado y el armazón de nanomaterial. En otras realizaciones, donde existe alguna asociación, la asociación no es un enlace covalente.

45 En algunas realizaciones, el material polimérico y el nanomaterial del armazón están químicamente asociados por inclusión de al menos un resto de unión que es capaz de unirse a ambos materiales o modificando el nanomaterial y/o el material polimérico para permitir la asociación química entre ellos. Tal asociación puede seleccionarse entre enlace covalente, interacción iónica, interacción electrónica, formación de complejos (interacción coordinadora), enlace de hidrógeno y así sucesivamente. En algunas realizaciones, la asociación no es covalente.

50 El armazón de nanomaterial de celulosa, que se emplea en un proceso para la producción de un material compuesto de acuerdo con la invención, puede producirse por una diversidad de formas, tal como se describe en la presente memoria. Una vez producido, el armazón puede ser reforzado por infusión de resina polimérica, dando como resultado un material compuesto de acuerdo con la invención, que se caracteriza por atributos mecánicos mejorados, incluyendo alta resistencia a la compresión y resistencia a ambientes húmedos.

55 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "armazón" se utiliza indistintamente con "espuma" o "aerogel" para describir una estructura caracterizada por estructuras celulares abiertas que contienen poros que están conectados entre sí y forman una red interconectada. De acuerdo con la presente invención, el armazón se produce atrapando agua en dominios de poro dentro del nanomaterial de celulosa sólida y subsiguientemente eliminando el agua usando un proceso de intercambio de disolventes de congelación.

60 En algunas realizaciones, la espuma de nanomaterial de celulosa se prepara mediante:

65

1. proporcionar una suspensión (mezcla poco espesa) de un nanomaterial de celulosa en un medio acuoso (agua o un agua que comprende disolvente/solución);

2. congelar dicha suspensión (para permitir que el nanomaterial de celulosa se auto-ensamble);

3. tratar la suspensión congelada bajo intercambio de disolventes para producir sustancialmente una espuma húmeda, libre de agua y solvente; y

4. eliminar el disolvente para proporcionar una espuma de celulosa sustancialmente libre de disolvente y agua.

En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa es NCC, como se define.

La suspensión o mezcla poco espesa es, para algunas aplicaciones, una suspensión acuosa, con la concentración de nanomaterial por debajo de aproximadamente 50% (p/v). En algunas realizaciones, la concentración es inferior a aproximadamente 25%. En otras realizaciones, la concentración es inferior a aproximadamente 10%. En otras realizaciones adicionales, la concentración está por debajo de aproximadamente el 5%.

En algunas realizaciones, la concentración en la suspensión acuosa es al menos aproximadamente 10% (p/v). En otras realizaciones, la concentración es como máximo aproximadamente el 10%. En otras realizaciones, la concentración está entre aproximadamente 10% y aproximadamente 50%, o entre aproximadamente 10% y 40% o entre aproximadamente 10% y 30%.

En algunas realizaciones, la concentración en la suspensión acuosa es al menos aproximadamente 1% (p/v). En otras realizaciones, la concentración es como máximo aproximadamente el 10%. En otras realizaciones, la concentración está entre aproximadamente 1% y aproximadamente 10%, o entre aproximadamente 1% y 5% o entre aproximadamente 1% y 2.5%. En otras realizaciones, la concentración está por debajo de aproximadamente el 2.5% (p/v).

La etapa de congelación se lleva a cabo típicamente en un molde de una forma predeterminada. El molde en el que se funde la suspensión de nanomaterial se puede conformar con cualquier arquitectura deseada. Esto permite la producción de piezas estructurales y materiales de núcleo de formas predeterminadas. Diferentes formas de molde y texturas son posibles, de acuerdo con la presente invención, que permiten la producción de piezas con diversas texturas del revestimiento, tales como revestimiento liso y revestimiento con nano patrón para materiales de auto limpieza. Algunos ejemplos no limitativos de materiales de molde son los moldes compuestos de aluminio, silicio, poliestireno y moldes compuestos de fibra de carbono/epoxi.

Sin desear estar limitado por la teoría, la congelación es alcanzable a cualquier temperatura en donde ocurren los efectos de crioconcentración, donde los cristales de hielo en formación empujan las partículas de nano de celulosa una hacia la otra, forzando el autoensamblaje local y la disposición de los NCC en macroestructuras que se mantienen juntas por enlaces de hidrógeno. En algunas realizaciones, la temperatura a la que se produce la congelación es inferior a 0°C. En otras realizaciones, dicha temperatura está entre aproximadamente -50°C (menos 50°C) y aproximadamente -90°C (menos 90°C). En otras realizaciones, la temperatura está entre aproximadamente -60°C (menos 60°C) y aproximadamente -80°C (menos 80°C) y en otras realizaciones, la temperatura de congelación es de aproximadamente -70°C (menos 70°C).

A continuación, el material de espuma congelado se trata para eliminar sustancialmente toda el agua contenida en el mismo. Esto puede conseguirse tratando primero la espuma con un disolvente soluble en agua, por ejemplo, etanol, metanol, acetona, isopropanol, etc., o con una solución salina acuosa (NaCl, NaBr, KCl, KBr y otros), Bajo condiciones que permitan el intercambio de agua contenida en las cavidades del armazón con el disolvente soluble en agua o con la sal. Esto puede lograrse, por ejemplo, remojando el material de espuma en un baño que contiene el disolvente soluble en agua o la solución salina. Con el fin de minimizar el daño estructural a la espuma, el disolvente o solución salina se enfría típicamente a 4°C o menos.

Una vez que el agua se ha sustituido por el disolvente soluble en agua o la solución salina y se ha eliminado sustancialmente de los dominios porosos de la espuma de nanomaterial celulósico, el disolvente o solución salina soluble en agua se puede reemplazar o diluir con un disolvente de menor solubilidad en agua, por ejemplo, hexano, t-butanol o mezclas de los mismos con un alcohol, etc., para asegurar la eliminación completa de agua de dichos dominios y proporcionar un material de espuma sustancialmente libre de agua, humedecido con disolvente (saturado con disolvente). La espuma se puede secar del disolvente saturante, por ejemplo, por evaporación del disolvente; tal evaporación puede tener lugar a temperatura ambiente o puede requerir evaporación al vacío. Los disolventes evaporados pueden ser reutilizados.

Después de la evaporación, se obtiene un disolvente y una espuma libre de agua, que se pueden utilizar adicionalmente como se describe en la presente memoria.

Como se ha indicado anteriormente, con el fin de mejorar o alterar las propiedades mecánicas del material de espuma, el nanomaterial de celulosa utilizado en la preparación de la espuma se puede reticular a través de una o más moléculas de enlace. La reticulación puede conseguirse mientras está en suspensión antes de la congelación o en cualquier etapa previa al procedimiento de intercambio de disolventes.

5 La reticulación puede conseguirse como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, se usa ácido cítrico para la reticulación del nanomaterial de celulosa (con o sin la adición de un catalizador tal como TiO_2). En otras realizaciones, 1,2,3,4-butano tetracarboxílico (BCTA) se utiliza para la reticulación de nanomaterial de celulosa.

10 De manera similar, en algunas realizaciones, las moléculas de enlace se seleccionan de almidón, polietileniminas (PEI), materiales de tipo epoxi que forman enlaces éster o éter en pH alcalino y moléculas isocianatos/iso-nitrilo bifuncionales. En otras realizaciones, la reticulación implica proteínas modificadoras de celulosa (por ejemplo, materiales que contienen aminas libres tales como Dominios de Unión a Celulosa (CBD).

15 La espuma se puede preparar con o sin un agente espumante. En algunas realizaciones, el al menos un agente espumante se selecciona de un material gaseoso tal como dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y aire o un material productor de gas tal como bicarbonato de sodio, hidruro de titanio y otros conocidos en la técnica.

20 Alternativamente a lo anterior, el material compuesto puede fabricarse mediante extrusión directa de una suspensión acuosa de un nanomaterial de celulosa, y la al menos una resina polimérica, con o sin un agente espumante, bajo condiciones que permitan la continuidad de la celulosa, la formación de espuma y el curado. En tales realizaciones, las condiciones pueden, por ejemplo, implicar la extrusión a través de una boquilla de pulverización caliente a una temperatura por encima de $70^{\circ}C$, la formación de espuma y la activación de la polimerización de resina de furano.

25 En otro aspecto, se proporciona una espuma de nanomaterial de celulosa (armazón, aerogel) que tiene las características descritas anteriormente. En algunas realizaciones, la espuma es obtenible (u obtenida) mediante un procedimiento que comprende:

- 30 1. preparar una suspensión (mezcla poco espesa) de nanomaterial de celulosa en un medio acuoso;
2. congelar dicha suspensión (para proporcionar una suspensión acuosa congelada de nanomaterial de celulosa);
3. tratar la suspensión congelada bajo intercambio de disolvente para producir sustancialmente una espuma saturada de agua y sin disolvente, y
- 35 4. eliminar el disolvente para proporcionar una espuma de nanomaterial de celulosa sustancialmente disolvente y libre de agua (caracterizada por estructuras celulares abiertas que contienen poros que están conectados entre sí y forman una red interconectada).

40 En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa es NCC, como se define.

La suspensión o mezcla poco espesa es, para algunas aplicaciones, una suspensión acuosa, con la concentración de nanomaterial por debajo de aproximadamente 50% (p/v). En algunas realizaciones, la concentración es inferior a aproximadamente 25%. En otras realizaciones, la concentración es inferior a aproximadamente 10%. En otras realizaciones adicionales, la concentración está por debajo de aproximadamente el 5%.

45 En algunas realizaciones, la concentración en la suspensión acuosa es al menos aproximadamente 10% (p/v). En otras realizaciones, la concentración es como máximo aproximadamente el 10%. En otras realizaciones, la concentración está entre aproximadamente 10% y aproximadamente 50%, o entre aproximadamente 10% y 40% o entre aproximadamente 10% y 30%.

50 En algunas realizaciones, la concentración en la suspensión acuosa es al menos aproximadamente 1% (p/v). En otras realizaciones, la concentración es como máximo aproximadamente el 10%. En otras realizaciones, la concentración está entre aproximadamente 1% y aproximadamente 10%, o entre aproximadamente 1% y 5% o entre aproximadamente 1% y 2.5%. En otras realizaciones, la concentración está por debajo de aproximadamente el 2.5% (p/v).

55 La etapa de congelación se lleva a cabo típicamente en un molde de una forma predeterminada. El molde en el que se funde la suspensión de nanomaterial se puede conformar con cualquier arquitectura deseada. Esto permite la producción de piezas estructurales y materiales de núcleo de formas predeterminadas. Diferentes formas de molde y texturas son posibles, de acuerdo con la presente invención, que permiten la producción de piezas con diversas texturas de revestimiento, tales como revestimiento liso y revestimiento con nano patrón para materiales de auto limpieza. Algunos ejemplos no limitativos de materiales de molde son los moldes compuestos de aluminio, silicio, poliestireno y fibra de carbono/compuesto epoxi.

65

Sin desear estar limitado por la teoría, la congelación es alcanzable a cualquier temperatura en donde ocurren los efectos de crioconcentración, donde los cristales de hielo que se forman empujan las nano partículas de celulosa una hacia la otra, forzando el autoensamblaje local y la disposición del nanomaterial en macroestructuras que se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno. En algunas realizaciones, la temperatura a la que se produce la congelación es inferior a 0°C. En otras realizaciones, dicha temperatura está entre aproximadamente -50°C (menos 50°C) y aproximadamente -90°C (menos 90°C). En otras realizaciones, la temperatura está entre aproximadamente -60°C (menos 60°C) y aproximadamente -80°C (menos 80°C) y en otras realizaciones, la temperatura de congelación es de aproximadamente -70°C (menos 70°C).

5
10
15
A continuación, el material de espuma congelado se trata para eliminar sustancialmente toda el agua contenida en el mismo. Esto se puede lograr tratando primero la espuma con un disolvente soluble en agua, por ejemplo etanol, metanol, acetona, isopropanol, etc., o con una solución salina acuosa, bajo condiciones que permitan el intercambio de agua contenida en las cavidades del armazón con el disolvente soluble en agua o con la sal. Esto puede lograrse, por ejemplo, remojando el material de espuma en un baño que contiene el disolvente soluble en agua o la solución salina. Con el fin de minimizar el daño estructural a la espuma, el disolvente o solución salina se enfría típicamente a 4°C o menos.

20
25
Una vez que el agua se ha sustituido por el disolvente soluble en agua o la solución salina y se ha eliminado sustancialmente de los dominios porosos de la espuma de nano-material celulósico, el disolvente o solución salina soluble en agua se puede reemplazar o diluir con un disolvente de menor solubilidad en agua, por ejemplo, hexano, t-butanol o mezclas de los mismos con un alcohol, etc., para asegurar la eliminación completa del agua de dichos dominios y proporcionar un material de espuma sustancialmente libre de agua, humedecido con disolvente (saturado con disolvente). La espuma se puede secar del disolvente saturante, por ejemplo, evaporación del disolvente; tal evaporación puede tener lugar a temperatura ambiente o puede requerir vaporización al vacío. Los disolventes evaporados pueden ser reutilizados.

Después de la evaporación, se obtiene un disolvente y una espuma libre de agua, que se pueden utilizar adicionalmente como se describe en la presente memoria.

30
Con el fin de mejorar o alterar las propiedades mecánicas del material de espuma, el nanomaterial de celulosa utilizado en la preparación de la espuma puede reticularse a través de una o más moléculas de enlace. La reticulación puede conseguirse mientras está en suspensión antes de la congelación o en cualquier etapa antes del procedimiento de intercambio de disolventes.

35
La reticulación puede conseguirse como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, se usa ácido cítrico para la reticulación del nanomaterial de celulosa (con o sin la adición de un catalizador tal como TiO₂). En otras realizaciones, 1,2,3,4-butano tetracarboxílico (BCTA) se utiliza para la reticulación de nanomaterial de celulosa.

40
De manera similar, en algunas realizaciones, las moléculas de enlace se seleccionan de almidón, polietileniminas (PEI), materiales de tipo epoxi que forman enlaces éster o éter en pH alcalino y moléculas isocianatos/iso-nitrilo bifuncionales. En otras realizaciones, la reticulación implica proteínas modificadoras de celulosa (por ejemplo, materiales que contienen aminas libres tales como dominios de unión a celulosa (CBD).

45
La espuma se puede preparar con o sin un agente espumante. En algunas realizaciones, el al menos un agente espumante se selecciona de un material gaseoso tal como dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y aire o un material productor de gas tal como bicarbonato de sodio, hidruro de titanio y otros conocidos en la técnica.

50
55
La espuma de nanomaterial de celulosa de la invención (la llamada espuma virgen) puede servir como armazón sobre el cual y/o en el que se puede introducir al menos un componente adicional para impartir características adicionales al material de espuma. En algunas realizaciones, la espuma de la invención puede infundirse con una resina polimérica seleccionada entre resinas poliméricas termoendurecibles naturales o sintéticas y resinas poliméricas termoplásticas, como se ha definido anteriormente en este documento. Para algunas aplicaciones, la espuma de la invención puede ser manipulada como se ha descrito anteriormente para la producción de un material compuesto de acuerdo con la invención.

60
Las espumas de nanomaterial de celulosa de la invención pueden recubrirse con una película de nanomaterial de celulosa, aplicando una suspensión de nanomaterial de celulosa húmeda sobre las paredes de la espuma, seguido de un secado inmediato. Esto proporciona refuerzo de recubrimiento de la espuma y lo protege de efectos externos tales como humedad.

65
Con el fin de dotar a la espuma de la invención con una estabilidad mecánica incrementada, dependiendo de la aplicación final deseada, la espuma puede ser laminada con una película de un material natural o sintético. La estratificación puede ser por una o más películas de laminación situadas en uno o más lados de la espuma. Por ejemplo, cuando la espuma es sustancialmente plana, puede ser laminada en ambas de sus caras con uno o más materiales de laminación. Cuando la espuma se construye como un elemento tridimensional, por ejemplo, un cubo,

puede ser laminado en todas sus caras. La película de laminación puede ser de un material seleccionado de telas naturales, incluyendo lino, sisal, fibras de madera de cáñamo y algodón. Otros materiales de laminación pueden seleccionarse de fibra de lana mineral, lana de vidrio, fibras de vidrio, fibras sintéticas tales como aramida, materiales de papel, materiales plásticos y fibras de carbono.

5 Sin estar unidas a ellas, las espumas laminadas son adecuadas para su uso en recubrimientos interiores (por ejemplo, en automóviles, barcos, aviones, etc.), como materiales resistentes al fuego y/o compuestos retardadores de llama, como aisladores para fines de aislamiento (por ejemplo, cuando se utiliza fibra de lámina mineral), como materiales amortiguadores y otros.

10 En algunas realizaciones ejemplares, la invención proporciona una espuma basada en NCC laminada con hojas de papel plano. Generalmente, tal laminado de espuma basado en NCC, como es el caso con cualquier otro laminado de la invención, puede construirse uniendo por lo menos dos láminas planas del mismo material de laminación o diferentes, sobre una superficie externa de espuma. La laminación puede llevarse a cabo en presencia de presión y/o calor. En algunas realizaciones, las capas o láminas están compuestas por una mezcla homogénea de dos o más materiales. En otras realizaciones, los materiales se distribuyen de forma no homogénea en cada una de las al menos dos capas o láminas. Así, por ejemplo, un material de espuma de la invención puede ser laminado sobre una de sus caras con un material de papel y sobre otra de sus caras con un tejido natural tal como lino.

20 Por lo tanto, la descripción proporciona:

1. Artículos compuestos contruidos de un armazón de nanomateriales de celulosa y al menos una resina polimérica, el armazón de nanomaterial de celulosa que tiene una pluralidad de estructuras celulares abiertas que contienen poros que están conectados entre sí y forman una red interconectada, estando dichos poros llenos al menos parcialmente con dicha al menos una resina polimérica.

2. Artículos compuestos contruidos de un armazón de nanomaterial de celulosa y al menos un polímero curado, teniendo el armazón de nanomaterial de celulosa una pluralidad de estructuras celulares abiertas que contienen poros que están conectados entre sí y forman una red interconectada, estando dichos poros al menos parcialmente llenos con dicho al menos un polímero curado.

3. Laminados de artículos compuestos como los anteriores.

4. Materiales de espuma de un nanomaterial de celulosa que tienen una pluralidad de estructuras celulares abiertas que contienen poros que están conectados entre sí y forman una red interconectada.

5. Laminados de materiales de espuma como los anteriores.

40 Los productos de la invención, incluyendo espumas, compuestos y laminados, presentan características físicas que mejoran las características estructurales y mecánicas de los artículos/dispositivos en los que forman parte. De este modo, las espumas y materiales compuestos de la invención pueden utilizarse como materiales de núcleo, materiales aislantes acústicos y/o térmicos, elementos de soporte estructurales, capas protectoras, elementos para aumentar la resistencia a la abrasión, elementos para aumentar la resistencia al choque o al impacto, elementos de amortiguación, dispositivos flotantes, filtración y otros.

45 Breve descripción de los dibujos

50 Con el fin de comprender la invención y ver cómo se puede llevar a cabo en la práctica, se describirán a continuación, a modo de ejemplos no limitativos, realizaciones en donde al menos un nanomaterial de celulosa es CW (NCC). Como una persona versada en la técnica se daría cuenta, MFC puede ser utilizado de forma idéntica, solo o en combinación con NCC. Las realizaciones descritas en el presente documento se demuestran con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

55 Las figuras 1A-1B demuestran: la figura 1A una suspensión cristalina líquida transparente de NCC al 2.5% en agua, y la figura 1B una Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las barras NCC con dimensiones de 10-20 nm de ancho, 100-300 nm de longitud.

60 Las figuras 2A-2B demuestran cómo el NCC autoensamblado preparado de acuerdo con la invención (figura 2A espuma derecha) difiere de una espuma que no demuestra autoensamblaje (figura 2A espuma izquierda). La figura 2B proporciona una imagen SEM de la espuma que muestra su disposición en nano-láminas.

La figura 3 presenta una imagen de un solvente y espuma de NCC virgen libre de agua de acuerdo con la presente invención.

Las figuras 4A-4C demuestran la producción de espumas de NCC utilizando desechos de papel como fuente de materia prima.

5 La figura 4A- residuos de producción de papel de seda seco; la figura 4B- La suspensión NCC producida a partir de los residuos, y la figura 4C-NCC espuma producida a partir de desechos de papel.

10 Las figuras 5A a 5C representan curvas de compresión de espuma virgen NCC (Fig. 5A), NCC reforzada con resina de furano al 50% (la figura 5B) diluido en etanol y NCC reforzada con resina de furano al 85% (no diluida) (la figura 5C).

15 La figura 6 presenta un resumen de los resultados de ensayos de compresión de espumas NCC/furano compuestas reforzadas con resina de furano al 50% y 85%.

La figura 7 presenta un panel compuesto lignocelulósico. NCC espuma laminada con papel de cartulina utilizado para la producción de papel corrugado.

Descripción detallada de la invención

20 El mecanismo para la formación de espuma de NCC transmite un mecanismo de autoensamblaje. Métodos para la producción de NCC de, por ejemplo, MCC, se adoptaron con algunas modificaciones de [8]. El método incluyó una hidrólisis controlada con H_2SO_4 de fibras de celulosa (MCC en ese ejemplo) seguido de ciclos de lavado en agua y sonicación, dando como resultado una suspensión de partículas de celulosa en forma de miel de cristal líquido ópticamente transparente (figura 1A). Las dimensiones de las partículas se midieron con una anchura de 10-20 nm y una longitud de 100-200 nm según se ve en TEM (figura 1B).

25 Se ha demostrado que NCC forma fases nemáticas ordenadas quirales mostradas por la birrefringencia de la luz polarizada, que es típica de los cristales líquidos colestéricos en similitud con otras biomoléculas tales como quitina, colágeno y ADN [1]. La birrefringencia típica del cristal líquido (LC) se demuestra aquí cuando el NCC producido se observó bajo microscopía óptica polarizada.

30 Las suspensiones de LC son estables y no se agregan ni floculan durante el tiempo. Esto se explica por injerto de grupos sulfato a la superficie de celulosa durante el proceso de hidrólisis ácida. Dado que las partículas están cargadas con sulfato, forman una repulsión electrostática que impide que los cristales reformen enlaces de hidrógeno, por lo tanto las suspensiones son "permanentemente" estables. La gelificación de las suspensiones se produce cuando se añaden a la NCC sales o disolventes solubles en agua que enmascaran la repulsión de sulfato. En algunos casos, la gelificación se produce cuando las suspensiones de NCC se llevan a una alta concentración (usualmente por encima del 2.5% al 5%). En ambos casos, se atribuyó el efecto gelificante al desplazamiento del equilibrio hacia la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras de NCC, dando como resultado una formación sólida de la red en 3D.

35 Como se discutió anteriormente, NCC tiende a montarse en planos neumáticos. Por otra parte, se mostró antes que la estructura se mantiene también cuando el agua se retira [1] que en condiciones normales conduciría a la formación de una película.

40 Sin embargo, cuando la suspensión está congelada, se produce un efecto de crioconcentración, en el que los cristales de hielo que forman empujan las nanopartículas de celulosa una hacia la otra, forzando el autoensamblaje local y la disposición del NCC en macroestructuras nemáticas que se mantienen juntas por enlaces de hidrógeno (en semejanza con el proceso de gelificación en suspensiones líquidas) mientras que el hielo evita que formen una película. Por lo tanto, se forma una red 3D porosa. Por otra parte, se descubrió que la cinética de congelación era crucial para la formación de planos nemáticos ordenados. Tal como se muestra por las imágenes de resistencia a las espumas y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (figuras 2A y 2B).

45 Las espumas de celulosa nanoestructuradas han sido producidas por otros utilizando Micro/Nano Fibrilar Celulosa, así como celulosa (BC) bacteriana. Algunos han demostrado el efecto del proceso de enfriamiento en micro/nano Fibrilar Celulosa (MFC/NFC) espumas [9, 10] y sus efectos sobre la estructura de las espumas y la morfología. Además, NCC se aplicaron como refuerzo de espuma de poliuretano [11]. En comparación con las otras espumas celulósicas, las espumas de NCC son únicas debido al proceso de autoensamblaje de los cristales líquidos que se ha descrito anteriormente.

50 La producción directa de aerogel NCC (espuma) mediante la gelificación de la suspensión de NCC utilizando acetona (sin congelación), seguida por la extracción de fluido supercrítico con CO_2 produjo un aerogel translúcido. Sin embargo, este método no era factible para la producción industrial por varias razones. La extracción de fluido supercrítico es un método de coste relativamente alto y el tiempo requerido de 5 a 7 días para el proceso de intercambio de disolventes es extremadamente largo. Además, para una producción de 150 ml de volumen de

aerogel, se requieren aproximadamente 850 ml de acetona, que se reemplazan dos veces al día, hasta un total de 10 litros de acetona para todo el proceso

5 Por lo tanto, es poco probable que este proceso satisfaga las demandas de producción industrial. También se espera que el método de producción diferente resulte en una estructura más aleatoria del aerogel que se espera sea inferior en su comportamiento mecánico. Como indican los reveladores del proceso, el proceso de producción da lugar a una orientación aleatoria de los cristales de NCC. El apoyo a este arreglo aleatorio también proviene de la alta translucidez de sus aerogeles lo que da fé de las paredes de espuma muy delgadas.

10 Ejemplo 1: Producción de NCC a partir de celulosa microcristalina

15 Se prepararon suspensiones de nanocristales filamentosos de celulosa (NCC) por hidrólisis ácida o por disrupción mecánica de fibras de celulosa. La fuente de celulosa que se usó varió. En todos los casos, la producción de NCC siguió por analogía el proceso descrito a continuación. Debe entenderse que mientras que el presente ejemplo describía específicamente la producción de NCC a partir de celulosa microcristalina, NCC se obtuvo de manera similar a partir de otras fuentes tales como residuos de papel y celulosa.

20 1. Se suspendieron 10 gramos de celulosa microcristalina de tamaño de partícula de 200 µm (MCC, Avicel) en 200 ml de DDW en un matraz de vidrio.

2. Se colocó el matraz en un baño de agua helada mientras se agitaba.

25 3. Se añadió gradualmente H₂SO₄ a una concentración final de 47% manteniendo la temperatura por debajo de 40°C.

4. La suspensión se transfirió a un baño de agua a 60°C y se incubó mientras se agitaba durante 30 min seguido de centrifugación a 8000 rpm durante 10 min.

30 5. Se retiró el ácido y se volvió a suspender el gránulo en DDW. Se repitieron los ciclos de lavado y resuspensión durante 4 a 5 veces hasta que el sobrenadante que salía de la centrifuga estaba turbio.

6. Tras el lavado final, el NCC se suspendió en aproximadamente 90 ml de DDW (para dar una concentración de NCC del 5% aproximadamente).

35 7. Una muestra del precipitado se pesó antes y después del secado para determinar la concentración de cristales filamentosos.

40 8. Se llevó la suspensión al 2.5% y se siguió por sonicación con un sonicador de sonda hasta que la solución se volvió ópticamente transparente. La viscosidad final similar a la miel de la suspensión de cristal líquido se consiguió después de que se haya enfriado (el enfriamiento tarda unas horas).

Ejemplo 2: Producción de aerogel

45 1. Una suspensión líquida de NCC a una concentración de alrededor del 2.5% o menos se moldeó en un molde.

2. El molde que contenía NCC se liofilizó directamente o se congeló alternativamente a temperaturas de -20°C a -178°C (nitrógeno líquido) antes de la liofilización.

50 3. El NCC se liofilizó durante un período de 12 a 24 hrs.

4. El producto resultante era un aerogel altamente poroso que se liberaba del molde.

Ejemplo 3: Producción de compuestos de NCC-furano

55 1. Se aplicó resina de furano líquido con catalizador de ácido sulfónico al 1% en la espuma de NCC hasta que la espuma se saturó con la resina.

60 2. Se escurrió el exceso de furano (por ejemplo, por vacío) y la espuma compuesta se curó a una temperatura entre 70°C y 150°C hasta que el furano se había curado por completo.

3. Opcionalmente, la suspensión líquida de NCC se mezcló en la resina de furano antes de su adición a la espuma de NCC, lo que permitió una mejor unión e interfaces entre los componentes compuestos.

65 4. Opcionalmente, se añadió bicarbonato sódico al furano para aumentar el tamaño final de poro del aerogel curado.

Ejemplo 4: Producción de nano-material de espuma de celulosa de la invención

Una suspensión de NCC usualmente de 2.5% en H₂O se sonicó con un sonicador de sonda a la nitidez. Poco después, la suspensión se moldeó en un molde. Las suspensiones se transfirieron entonces a una cámara de vacío para desgasificación seguida de congelación a -70°C. Posteriormente, el "cubo de hielo" formado se transfirió a un disolvente soluble en agua frío, tal como acetona y etanol.

La espuma se mantuvo en el disolvente soluble en agua, tal como etanol, hasta que flotó, es decir, hasta que toda el agua se retiró e intercambió con etanol.

El etanol se cambió entonces con una mezcla de etanol/hexano 70/30 v/v o mezcla de etanol/terbutanol 70/30 v/v. Este proceso se repitió según se necesitara.

La espuma resultante era de alta calidad, presentando un buen mantenimiento estructural durante el proceso de secado.

Finalmente, la espuma saturada de disolvente se transfirió a vacío o a un evaporador químico o a un horno de secado. Los disolventes se evaporaron formando un aerogel seco nano estructurado (figura 3).

Se han utilizado moldes hechos de diferentes tipos de materiales, por ejemplo, moldes compuestos de aluminio, silicio, poliestireno y fibra de carbono/compuesto epoxi. En todos los casos, la congelación a una temperatura de alrededor de -70°C condujo a los resultados requeridos.

Como se ha indicado anteriormente, la NCC se produjo a partir de varias fuentes de materias primas tales como celulosa microcristalina (Avicel® PH), pasta blanqueada de madera blanda y pasta blanqueada de madera dura, así como de lodo de laminación de papel (figuras 4A-C). En todos los casos, la conversión exitosa de suspensiones de NCC en espuma fue exitosa empleando el mismo proceso de la invención.

Ejemplo 5: Refuerzo de espuma

Las espumas de NCC que se han producido de este modo fueron aerogeles con una densidad de 25 kg/m³. Aunque son extremadamente ligeros, son suaves, y pueden ser fácilmente desintegrados. Además, presentan baja resistencia a la tracción particularmente en ambientes húmedos. Las espumas se refuerzan mediante la infusión de resina polimérica, dando como resultado una resistencia a la compresión y una resistencia a un ambiente húmedo.

La resina ejemplar que se usó fue una resina de furano termoestable de base biológica producida a partir de bagazo de caña de azúcar. También se empleó BioRez™, una resina de dos componentes producida por Transfuran Chemicals bvba, Geel, Bélgica.

La resina de furano comercialmente disponible a una concentración del 85% se utilizó directamente o se diluyó en agua hasta una concentración entre 65%-10%. Se usó ácido sulfónico al 1% como catalizador.

La resina se infundió dentro de la espuma seguida de vacío a fin de distribuirla uniformemente en la espuma y eliminar la resina de acceso. La espuma se curó a 80°C durante 2 a 12 horas. Las espumas resultantes eran muy rígidas con una resistencia a la compresión de hasta 10 MPa y un módulo de compresión de hasta 250 MPa. La densidad de las espumas era de 350 a 500 kg/m³ (figuras 5A-C y 6).

Un valor añadido para las espumas, por ejemplo, espumas NCC/furano, la resistencia mecánica era sus propiedades de resistencia al fuego. Cuando se insertan en una llama de Bunsen, las espumas compuestas se extinguen cuando se retiran de la llama y no se queman. Las espumas poliméricas estándar son altamente inflamables y emiten gases tóxicos mientras se quema. Existen espumas resistentes a la llama; se producen principalmente a partir de espumas fenólicas que son muy costosas o mediante la adición de agentes retardadores de fuego (por ejemplo, material de bromuro) a espumas poliméricas estándar.

La espuma NCC/furano compuesta tiene un potencial como espuma resistente a la llama de bajo coste que le permitirá ser utilizada en aplicaciones que actualmente están prohibidas de las espumas estándar debido a las razones anteriores, tales como en el mercado de expedición.

Dado que la espuma virgen NCC sirve como almacén, puede ser infundida con cualquier otra resina termoplástica natural/sintética/termoplástica. Hemos infundido con éxito otras resinas tales como poliéster estándar, epoxi y caucho natural. El poliéster y el epoxi dieron lugar a espumas rígidas mientras que el caucho natural produjo espuma flexible con alta elasticidad.

Estos ejemplos demuestran cómo el sistema de espuma de NCC es una plataforma para la producción de muchos productos potenciales.

Ejemplo 6: Entrecruzamiento

- 5 Si las fibras de celulosa están reticuladas, las propiedades técnicas de la espuma de NCC virgen mejoran de tal manera que requiere poca o ninguna resina de polímero para lograr su resistencia requerida sin perjudicar la densidad. Dado que el NCC tiene numerosos grupos OH en la superficie, pueden reticularse mediante enlaces éster e incluso más preferiblemente formación de enlaces éter.
- 10 Los reticulantes que se eligieron son tales que se han utilizado en la industria textil como reemplazo de urea formaldehído y de las industrias de alimentos y fármacos.
- 15 El ácido cítrico tiene 3 grupos carboxílicos con o sin la adición de TiO_2 como catalizador. Se mezcló una suspensión de NCC al 2.25% con ácido cítrico 0.1 M con o sin 0.06% de TiO_2 . La suspensión se calentó después a 80°C durante 60 minutos, dando como resultado un aumento de la viscosidad de la suspensión que indicaba la reticulación de las fibras de celulosa. La adición de TiO_2 parecía aumentar aún más la viscosidad. Cuando se añaden sales a suspensiones de NCC, se forman los geles. El ácido cítrico no provocó formación de gel y la suspensión se volvió viscosa como resultados del tratamiento térmico. La reacción tuvo lugar también a temperatura ambiente en una velocidad más lenta.
- 20 Se produjeron espumas a partir de estas suspensiones que mostraron una mayor resistencia al cizallamiento probada por compresión de la espuma en una hoja y el arrastre manual de ambos extremos. Las espumas no reticuladas se rompieron fácilmente mientras que las espumas reticuladas eran muy difíciles de romper.
- 25 Otro ácido carboxílico fue 1,2,3,4-butano tetracarboxílico (BCTA) que contiene 5 grupos carboxílicos. El catalizador usado con BCTA es hipofosfito sódico, NaPO_2H_2 .

Ejemplo 7: Compuesto de papel

- 30 Se produjeron paneles compuestos de espuma NCC laminada con papel de cartulina. El papel de cartulina se pegó al NCC con pegamento de "estudiantes" corriente para papel, se comprimió y se curó a 60°C durante la noche. El compuesto resultante mostró una alta resistencia y podría ser adecuado tanto para embalajes como para aplicaciones de construcción (figura 7).

REIVINDICACIONES

1. Un artículo compuesto construido de un armazón de nano material de celulosa y al menos una resina polimérica, siendo el armazón de nanomaterial de celulosa de un material seleccionado de celulosa nano cristalina (NCC) y celulosa microfibrilar (MFC), al menos una resina polimérica que al menos parcialmente ocupa una pluralidad de poros en el armazón y el armazón está dispuesto en nano-láminas.
2. El artículo según la reivindicación 1, en donde dicho nanomaterial de celulosa es NCC.
3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el NCC está entre aproximadamente 100 nm y 400 nm de longitud y entre aproximadamente 5 nm y 30 nm de espesor.
4. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el nano material es al menos de dos tipos de nanomaterial de celulosa.
5. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina polimérica es al menos un polímero termoestable y/o al menos un polímero termoplástico.
6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina polimérica es al menos una resina polimérica termoestable, seleccionada entre polímeros de silicona termoendurecibles, geles de silicona y resinas de silicona; polímeros orgánicos termoestables, resinas de aminoresina epoxi, poliuretanos, poliimididas, resinas fenólicas, resinas de ésteres de cianato, resinas de bismaleimida, poliésteres, resinas acrílicas y mezclas de las mismas, o en donde dicha resina polimérica es al menos una resina termoplástica seleccionada de poliolefinas, termoplásticos polares, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno, poliacrilonitrilo, poliacrilatos, poliacrilamidas, polímeros de acetato de vinilo, polímeros de alcohol vinílico, plásticos de celulosa, elastómeros termoplásticos, poliuretanos termoplásticos, elastómeros termoplásticos a base de poliéster, poliésteres termoplásticos, tereftalato de polietileno, Tereftalato de polibutileno, mezclas termoplásticas compatibilizadas, mezclas termoplásticas compatibilizadas, poliacetales, poliéteres, poliarilatos, policarbonatos, poliamidas, poliimididas, polibenzimidazoles, polihidracidas aromáticas y polioxadiazoles, polifenil-quinoxalinas, sulfuro de polifenileno, vinileno polifenileno, termoplásticos conductores, compuestos termoplásticos conductores, poli (aril éter sulfona)s, poli (aril éter cetona)s, poli (aril éter cetonas-co-sulfonas), poli (aril éter cetona amida)s, politetrafluoroetileno y mezclas de los mismos.
7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la al menos una resina termoestable es una resina de furano, opcionalmente seleccionada de resina de alcohol furfurílico líquido, resina de alcohol furfurílico-formaldehído, resina de alcohol furfurílico-furfural-formaldehído, resina de alcohol furfurílico-fenol, resina de alcohol furfurílico-urea-formaldehído, resina de alcohol furfurílico-urea-fenol y resina de fenol furfural.
8. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos la resina polimérica es al menos una resina termoplástica.
9. El artículo según la reivindicación 8, en donde la resina termoplástica se selecciona entre poliolefinas, termoplásticos polares, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) copolímeros de estireno, poliacrilonitrilo, poliacrilatos, poliacrilamidas, polímeros de acetato de vinilo, polímeros de alcohol vinílico, plásticos celulósicos, elastómeros termoplásticos, poliuretanos termoplásticos, elastómeros termoplásticos basados en poliéster, poliésteres termoplásticos, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, mezclas termoplásticas compatibilizadas, poliactal, poliéteres, poliarilatos, policarbonatos, poliamidas, poliimididas, polibenzimidazoles, polihidracidas aromáticas y polioxadiazoles, polifenilquinoxalinas, sulfuro de polifenileno, polifenileno vinileno, termoplásticos conductores, compuestos termoplásticos conductores, poli (aril éter sulfona)s, poli (aril éter cetona)s, poli (aril éter cetonas-co-sulfonas), poli (aril éter cetona amida)s, politetrafluoroetileno y mezclas de los mismos.
10. El artículo según la reivindicación 1, en donde la celulosa: la relación de peso del polímero en el artículo está entre aproximadamente 1:100 y 100:1.
11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en forma laminada.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, es fabricado por un procedimiento que comprende:
- (a) obtener un armazón de nanomaterial de celulosa;
- (b) infiltrar una resina líquida de al menos un polímero al armazón;
- (c) curar el producto de la etapa (b) para obtener un curado parcial o completo de la resina en el armazón.

13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el armazón de nanomaterial de celulosa se prepara mediante:

5 a) proporcionar una suspensión de un nano material de celulosa en un medio acuoso;

(b) congelar dicha suspensión;

10 (c) tratar la suspensión congelada bajo intercambio de disolventes para proporcionar un armazón deshidratado con disolvente, sustancialmente libre de agua; y

(d) eliminar el disolvente para proporcionar un armazón de celulosa sustancialmente solvente y sin agua.

14. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el nanomaterial de celulosa es NCC.

15. Una espuma de nanomaterial de celulosa obtenible mediante un procedimiento que comprende:

(a) obtener una suspensión de nanomaterial de celulosa en un medio acuoso;

20 (b) congelar dicha suspensión para proporcionar una suspensión acuosa congelada de nanomaterial de celulosa;

(c) tratar la suspensión congelada bajo intercambio de disolvente para proporcionar una espuma saturada de disolvente, sustancialmente libre de agua, y

25 (d) eliminar el disolvente para proporcionar una espuma de nanomaterial de celulosa sustancialmente disolvente y libre de agua.

16. La espuma de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el nanomaterial de celulosa es NCC.

30 17. La espuma de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en donde dicha espuma es para uso como armazón, siendo infiltrada dicha espuma con una resina polimérica, estando dicha espuma recubierta con una película de nanomaterial de celulosa, o estando dicha espuma laminada con una película de un material natural o sintético.

35 18. Un artículo compuesto según la reivindicación 1, en donde dicho artículo está construido de un armazón NCC y al menos una resina polimérica, el armazón de nanomateriales de celulosa que tiene una pluralidad de estructuras celulares abiertas que contienen poros que están conectados entre sí y forman una red interconectada, estando dichos poros llenos al menos parcialmente con dicha al menos una resina polimérica,

40 en donde dicha resina polimérica se cura opcionalmente.

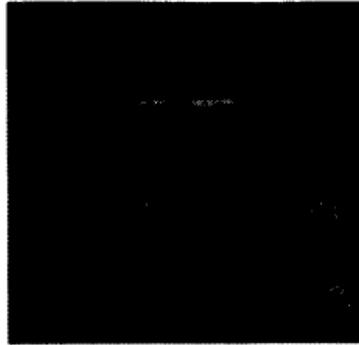


Fig. 1A

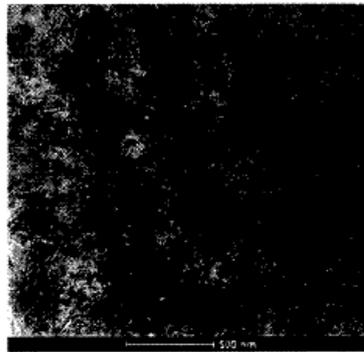


Fig. 1B



Fig. 2A



Fig. 2B



Fig. 3



Fig. 4A

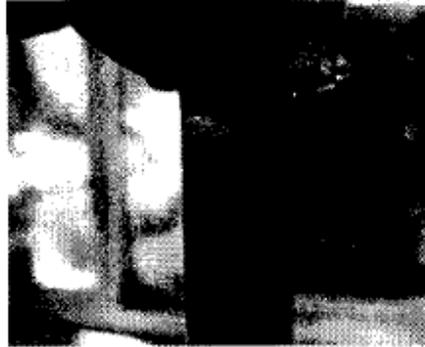


Fig. 4B



Fig. 4C

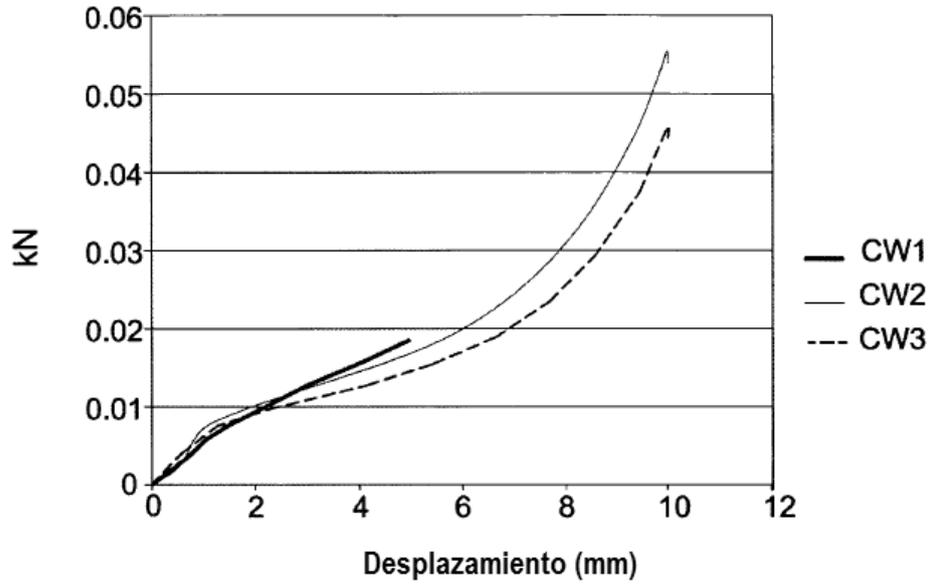


Fig. 5A

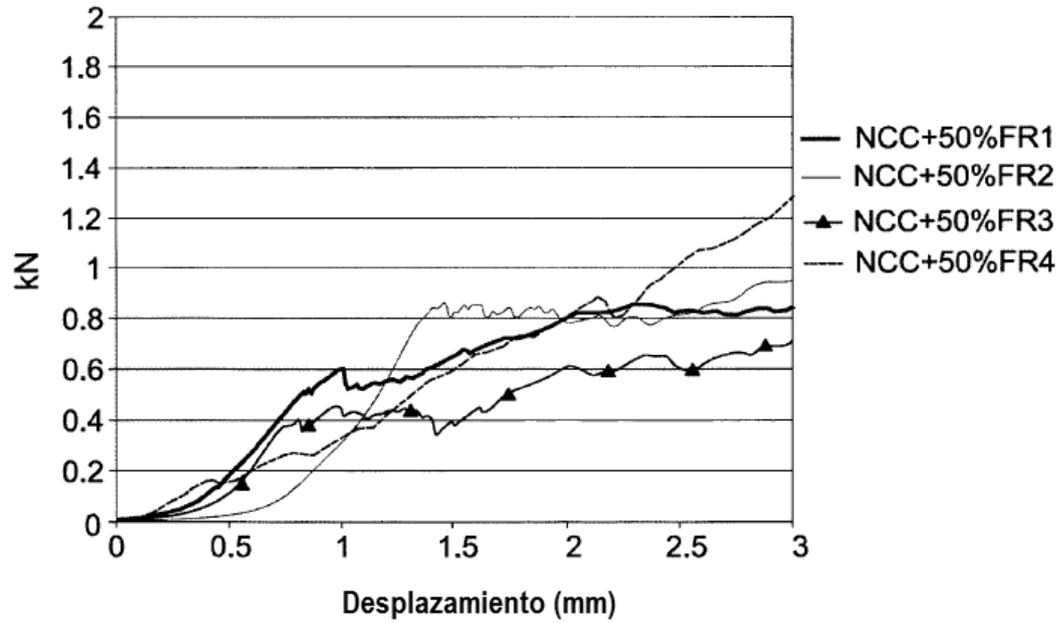


Fig. 5B

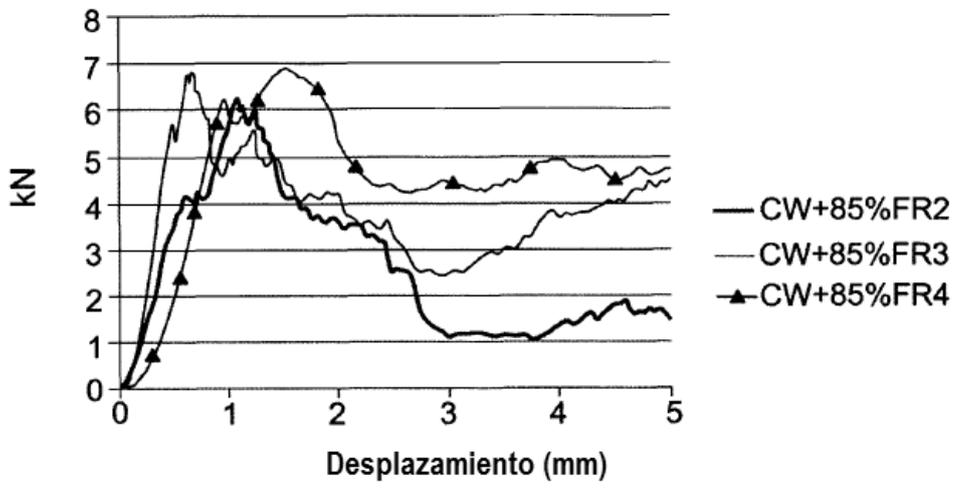


Fig. 5C

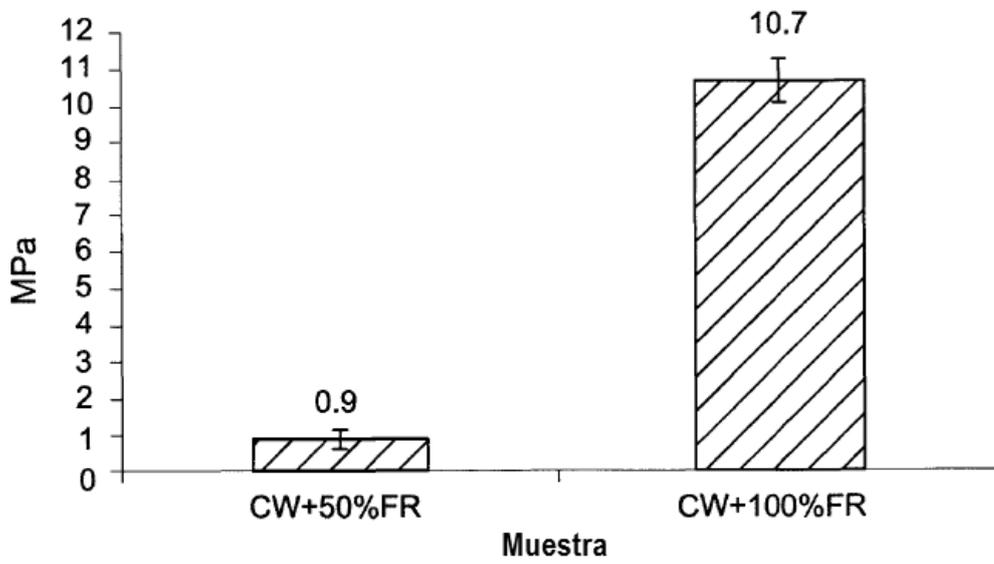


Fig. 6

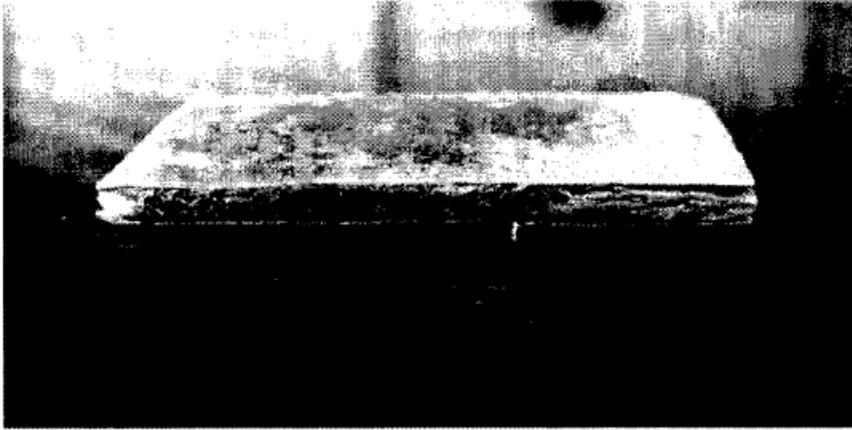


Fig. 7