

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 046**

51 Int. Cl.:

C08J 9/28 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015 PCT/EP2015/076861**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16079140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15798007 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3060603**

54 Título: **Materiales celulósicos y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

21.11.2014 EP 14382467

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

12.06.2018

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH & INNOVATION (100.0%)
Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa
Mikeletegi Pasealekua, 2
20009 San Sebastian (Guipuzcoa), ES**

72 Inventor/es:

**TEJADO ETAYO, ÁLVARO;
SALVADOR POLO, ALEJANDRO;
HIDALGO BETANZOS, JOKIN;
AZPEITIA LAKUNTZA, MAIDER y
SVENSSON, INGEMAR**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 672 046 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 celulósicos y proceso para su preparación

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a nuevos materiales celulósicos mejorados, obtenidos a partir de fibras celulósicas mediante un proceso de criogenia y descongelación. En particular, la invención se refiere en primer lugar a una nueva esponja celulósica y a una nueva espuma celulósica obtenible a partir de la nueva esponja celulósica, y en segundo lugar se refiere también a una amplia variedad de productos de celulosa obtenidos por diversas rutas de modificación química de la esponja celulósica y/o de la espuma celulósica con propiedades a medida, que son útiles en múltiples aplicaciones, como en aislamiento térmico y/o acústico, envasado, biomedicina, limpieza, tecnologías de separación, equipos de protección, etc.

15 **Antecedentes de la invención**

La celulosa es el polímero natural más abundante del planeta y está compuesto de cadenas lineales de unidades de 1,4-D-glucopiranosas. Existe en la naturaleza de varias formas, pero principalmente como el único componente de nanofibras de celulosa (estructuras de aproximadamente varios micrómetros de largo y 5-20 nanómetros de ancho) que a su vez son el mayor componente de fibras de celulosa (aproximadamente 1-4 milímetros de largo y 20-50 micrómetros de ancho), el componente fibrilar de las plantas más altas.

La ciencia moderna de los materiales ha desarrollado varios ejemplos de materiales de baja densidad capaces de proporcionar funciones específicas. Existen en la actualidad una cantidad de productos basados en diferentes tipos de materiales celulósicos de baja densidad (también conocidos como espumas celulósicas o aerogeles) que tienen diferentes funcionalidades. Las composiciones de espuma cubren una amplia variedad de productos tales como esponjas, materiales de aislamiento térmico y acústico, materiales de embalaje, productos para el cuidado personal o medicinales, por citar solo algunos. Además de los costos de procesamiento, los parámetros clave para hacerlos útiles para cualquier aplicación son las propiedades físicas (densidad, consistencia estructural, absorberencia, energía superficial...) y sus funcionalidades inherentes (características ignífugas, biocompatibilidad, bioactividad, afinidad solvente selectiva, etc.).

Una estrategia bien documentada para obtener materiales celulósicos de baja densidad es agregar porógenos (partículas insolubles como fosfato trisódico, sulfato de sodio o polietilenglicol, que luego de lixivian para producir poros) a una solución de celulosa; la Patente de los EE.UU. N.º 3,261,704 describe la base de este proceso, mientras que la Patente de los EE.UU. N.º 3,261,704 proporciona ejemplos de utilización de porógenos. Otra estrategia de creación de espuma de celulosa cambia los porógenos por agentes de soplado como el modo para crear poros: la patente WO2014011112A1 proporciona ejemplos. Casi todos estos productos que utilizan o bien porógenos o agentes de soplado están hechos de un material de partida de viscosa (celulosa, originariamente fibrosa, que ha sido convertida químicamente en un polímero termoplástico). Las desventajas de utilizar viscosa incluyen el largo proceso de preparación, la celulosa de alta pureza requerida y el severo impacto ambiental producido por el proceso.

La patente US 2013/025807 A1 divulga un proceso para obtener una red fibrilar que comprende oxidar pulpa de celulosa con periodato, homogeneizar y combinar con fibra lignocelulósica y criodesecar.

Existen también una cantidad de procesos desarrollados para producir materiales celulósicos de baja densidad fuera de las fibras de celulosa. Algunos enfoques se basan en el uso de solventes orgánicos que finalmente se remueven mediante evaporación (p.ej., CA2810627A1; WO0146297A2). Los enfoques más ecologistas utilizan sistemas acuosos que luego se remueven o bien mediante criodesecación (p.ej., US2014134088A1, WO2012032514; Jin y otros, *Colloid Surface A* 240, 63, 2004) o se secan bajo condiciones supercríticas (US2014079931A1; Gavillon y Budtova, *Biomacromolecules* 9, p. 269, 2008). Ambas estrategias buscan evitar la presencia de agua líquida entre las fibras de celulosa altamente hidrófilas responsables de promover una fuerte atracción capilar entre ellas (al secarse) lo que a su vez densifica el producto final. Ambas técnicas requieren reactores presurizados con excelente control de temperatura, y por lo tanto son caras y muy difíciles de industrializar.

Además, tanto la criodesecación como el secado bajo condiciones supercríticas generan productos con baja resistencia al agua que pierden fácilmente su estructura tridimensional (dado que las fibras se mantienen juntas mediante enlace de hidrógeno altamente sensible al agua) y comportamiento mecánico moderado. Dado que estas características limitan su potencial aplicabilidad en algunos casos, en ocasiones estos productos son luego mejorados con tratamientos adicionales, tal como reticulando químicamente fibras de celulosa con reactivos específicos (Chinga-Carrasco y Syverud, J, *Biomater Appl* 0, p. 1, 2014) que, además de elevar el costo, afecta negativamente la reciclabilidad de la celulosa.

La celulosa, y especialmente los materiales basados en fibra de celulosa, normalmente requieren fuerte funcionalización y/o aditivación a fin de superar las limitaciones inherentes de la celulosa en términos de resistencia

al agua, características ignífugas, ataques biológicos, compatibilidad con matrices poliméricas, biocompatibilidad, etc. "Funcionalización" implica que una sustancia interactúa con las fibras de celulosa creando enlaces estables, tal como un enlace covalente, iónico, de hidrógeno, van der Waals, etc. Por otro lado, "aditivación" puede referirse a sustancias que simplemente son retenidas o atrapadas por la estructura celulósica. Sin embargo, debido a la mala resistencia al agua y la inestabilidad de la estructura tridimensional mencionada anteriormente, los productos de celulosa existentes (en especial, las espumas) están muy limitadas a post-tratamientos en general y más particularmente a post-tratamientos basados en agua. Por lo tanto, no pueden aplicarse algunas técnicas muy interesantes de modificación a base de agua, tal como la técnica capa por capa que normalmente es impulsada por interacciones electrostáticas.

En función de lo descrito arriba, existe en la técnica una necesidad de proporcionar nuevos productos celulósicos con propiedades mejoradas, tal como la estabilidad del agua, de modo que puedan ser fácilmente modificadas químicamente mediante post-tratamiento, especialmente en medios basados en agua, a varias características y diferentes grados, para lograr la mayor cantidad de aplicaciones potenciales posibles.

Descripción detallada de las figuras

Figura 1: esquema del proceso para preparar la esponja celulósica de la invención. Las formas tubulares representan fibras de celulosa.

Figura 2: ilustración esquemática de la invención en particular de la esponja celulósica de la invención, proceso para preparar la espuma de la invención a partir de la esponja celulósica, y diferentes rutas para la preparación de otros productos celulósicos partiendo de la esponja o la espuma.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere en un primer aspecto a un proceso para preparar una esponja celulósica que comprende los siguientes pasos:

- (i) tratar una suspensión acuosa de fibras de celulosa con periodato para proporcionar una suspensión de fibras de celulosa dialdehído,
- (ii) ajustar el pH de la suspensión de fibras de celulosa dialdehído a un valor entre 2,5 y 5,5,
- (iii) congelar la suspensión obtenida en el paso (ii) para proporcionar una estructura tridimensional, y
- (iv) descongelar la estructura tridimensional obtenida en el paso (iii) para producir la esponja celulósica.

El término "fibras de celulosa" como se utiliza en la presente invención debería entenderse que comprende todas las fibras de celulosa, nanofibras de celulosa de todo tipo (incluyendo microfibras de celulosa, nanofibras, nanocristales, así como también celulosa bacteriana) y mezclas de las mismas, con o sin modificaciones previas, a las cuales se aplica indistintamente la presente invención. La suspensión acuosa de fibras de celulosa a ser tratadas con periodato pueden prepararse fácilmente por una persona experta mediante procesos conocidos en la técnica. Es también obtenible comercialmente, por ejemplo, como una suspensión de pulpa termomecánica nunca secada.

La invención involucra tratar en primer lugar una suspensión acuosa de fibras de celulosa con periodato, creando de aquel modo grupos aldehídos en su superficie, y proporcionando una suspensión de fibras de celulosa dialdehído. Este tratamiento es conocido por toda persona capacitada en la técnica. En una realización específica, se utiliza periodato de sodio. Puede utilizarse etilenglicol para detener la reacción. En detalle, las fibras de celulosa se convierten primero en fibras de celulosa dialdehído por medio de reacción de oxidación de periodato. Tras filtrar y limpiar el producto resultante, se obtiene una suspensión acuosa de estas fibras modificadas químicamente.

El contenido de aldehído puede determinarse de acuerdo con el procedimiento del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402:2004), resultando en una concentración de aldehído que puede variar dentro de amplios rangos, como por ejemplo de 0,05 a 12,3 milimol por gramo de fibras ([CHO]=mmol/g), más específicamente de 0,1 a 7,5 mmol/g, o más específicamente de 1 a 3,5 mmol/g.

Posteriormente, el pH de la suspensión de fibras de celulosa dialdehído se ajusta a un valor de pH 2,5 a 5,5 para permitir la reacción de aldehídos con hidroxilos (véase la Figura 1.1), proporcionando grupos acetal cíclicos que enlazan las fibras (Figuras 1.2 y 1.3). De acuerdo con una realización específica, el pH se ajusta a un valor comprendido entre 2,7 y 5, preferentemente 3 y 4. El pH se ajusta generalmente con un ácido, tal como, sin limitación, ácido acético glacial o HCl. La importancia del valor de pH en este proceso se ilustra en los Ejemplos 1, 2, 3 y en los Ejemplos comparativos 4, 5 y 6, donde el valor del pH estaba fuera del rango arriba mencionado y no se obtuvo esponja celulósica alguna.

El contenido sólido de la suspensión de fibras de celulosa dialdehído puede controlarse y regularse en cada caso para proporcionar esponjas y espumas celulósicas de diferentes densidades y rigideces, como se explica en mayor detalle a continuación.

5 En una realización específica, el contenido sólido luego de ajustar el pH es de entre el 0,05 al 50 % en peso respecto del peso total de la suspensión. En otra realización particular, el contenido de sólido es de entre el 1 al 30 % en peso, más particularmente entre el 1,5 al 10 % en peso. En una realización preferente, el contenido de sólido es entre el 2 al 4 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

10 En la etapa (iii), la suspensión de fibras de celulosa dialdehído resultante de la etapa (ii) se vierte en un recipiente, como un molde o una bandeja y luego se congela a una temperatura que normalmente puede estar en el rango de -1 y -25 °C, más particularmente a una temperatura de entre -15 y -20 °C, aunque son también posibles temperaturas más bajas, sin limitación. Estas condiciones permiten la reacción de grupos aldehídos (-CHO) con hidroxilos (-OH) que, junto con la presencia de agua líquida durante el proceso de congelamiento, se advierte sorprendentemente
15 que promueven la formación de una estructura tridimensional muy estable dentro del hielo, que no se crea en otras condiciones de pH. Se advierte que los grupos aldehídos reaccionan con dos grupos hidroxilos contiguos (a saber, diol) que generan acetales cíclicos estables; en la medida en que el agua se remueve progresivamente del sistema de reacción, esta es una reacción favorecida termodinámicamente que genera enlaces covalentes estables. En la presente suspensión acuosa de celulosa, los grupos aldehídos se han introducido en la superficie de algunas fibras
20 en la etapa (i) mientras que los dioles están presentes naturalmente en toda unidad glucopiranososa (no modificada) de celulosa. El crecimiento de los cristales de hielo limita progresivamente los químicos disueltos (cuanto menor es la temperatura, menor es la solubilidad del soluto) y las fibras de celulosa dialdehído (DAC) a las áreas intersticiales entre los cristales, que al mismo tiempo promueve la formación física de una estructura tridimensional, aumenta la concentración de las entidades reactivas, maximiza la cantidad de puntos de contacto entre las fibras (a saber, especies reactivas), y lo que es más importante, remueve el agua líquida del medio de reacción, permitiendo el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación de puentes acetales cíclicos entre un aldehído de una fibra y un diol de otra fibra.
25

Tras la etapa de congelamiento, el descongelamiento de la estructura tridimensional resultante proporciona una nueva esponja celulósica (Figura 1.3). El descongelamiento generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente (normalmente comprendida entre 10 a 40 °C, aunque también es válida una temperatura superior) y demora normalmente alrededor de 24 horas dependiendo del tamaño de la estructura tridimensional y de la temperatura. Esta esponja celulósica obtenida de acuerdo con el presente proceso de preparación constituye otro aspecto de la invención. Mantiene la forma del recipiente utilizado en la etapa de congelamiento y adquiere la consistencia de una
30 esponja totalmente remojada en un medio acuoso.
35

La invención se refiere a una esponja celulósica, en adelante denominada también la esponja celulósica de la invención, que presenta propiedades únicas según se describe a continuación. Por ejemplo, es altamente absorbente del agua. Se ha probado que retiene agua por más de 200 veces su peso y este valor puede aumentar fácilmente aún más modificando químicamente la esponja celulósica con compuestos químicos específicos que aumentan la hidrofiliidad de la esponja (por ej., con celulosa carboximetilo (CMC)) mediante el proceso descrito
40 debajo.

La esponja celulósica de la invención es una estructura tridimensional consistente, creada covalentemente. Comprende una estructura tridimensional de fibras celulósicas reticuladas que se enlazan mediante grupos acetales cíclicos. Estos enlaces se forman como se divulgó anteriormente entre al menos un grupo aldehído de una fibra y un diol de una fibra diferente. Las propiedades sorprendentes de la estructura tridimensional pueden solo justificarse en que la mayoría de los enlaces en la estructura tridimensional de las fibras celulósicas reticuladas son grupos acetales cíclicos. No se descarta la presencia de otros tipos de enlaces entre fibras tales como grupos acetales cíclicos en pequeña proporción.
45
50

La naturaleza de los enlaces acetales cíclicos covalentes generan un nuevo producto celulósico con alta durabilidad frente a condiciones ácidas fuertes (pH<1) como alcalinas moderadas (pH>9), en particular entre alrededor de pH 0,3 y alrededor de pH 9,5. Ejemplos descritos más adelante ilustran esta estabilidad de la esponja celulósica en un rango muy amplio de pH desde pH 0,5 a 9,3. Esto no solo amplía el rango de sus aplicaciones sino que también presentan la posibilidad de modificar luego químicamente la esponja celulósica, por medio de varias rutas químicas diferentes, algunas de ellas incluso bajo condiciones severas, para preparar nuevas esponjas celulósicas modificadas químicamente, que también son objeto de la presente invención.
55

Los acetales cíclicos son más resistentes a la hidrólisis que los acetales acíclicos y también que los semiacetales. Además, los acetales cíclicos, al igual que cualquier acetal, son reversibles, proporcionando aldehído de partida y diol. El Ejemplo 10 muestra que la estructura de la esponja celulósica se destruye al cabo de unos pocos minutos a pH 10 y superiores. Ello significa que luego de formarse, la esponja, así como también su derivado seco, la espuma celulósica, puede destruirse mediante simplemente aumentando el pH hasta dicho límite. Esto permite recuperar fácilmente las fibras de celulosa modificadas químicamente y reutilizarlas nuevamente, incluso para la misma aplicación, permitiendo su reciclado como se muestra en el Ejemplo 10 en una esponja o espuma celulósica
60
65

adicional.

El proceso descrito arriba para la preparación de la esponja celulósica puede comprender además pasos adicionales, a fin de preparar una esponja celulósica modificada químicamente y opcionalmente además una espuma celulósica modificada químicamente.

Por lo tanto, una principal ventaja de la esponja celulósica de la invención es que puede modificarse químicamente aún más a través de rutas de modificación química muy simples para proporcionar una esponja celulósica modificada químicamente, que es un aspecto adicional de la invención. Estas modificaciones químicas se llevan a cabo de acuerdo con fórmulas bien establecidas, confiriendo a la esponja propiedades específicas en diferentes grados, haciendo que la esponja celulósica de la invención sea utilizable en una multitud de aplicaciones, como productos de higiene, productos biomédicos, compuestos para la construcción, etc. Además, estas rutas se llevan a cabo ventajosamente en medios acuosos. Debido a la química conocida de las fibras de celulosa, estas rutas pueden ser fácilmente implementadas por una persona capacitada en la técnica.

El proceso para la preparación de la esponja celulósica descrito anteriormente puede por lo tanto comprender además un paso de:

(b) escurrir la esponja celulósica obtenida en el paso (iv), y opcionalmente además el paso de:

(c) volver a remojar la esponja escurrida obtenida en el paso anterior con una composición acuosa que comprende al menos un compuesto químico que interactúa con o es retenido por las fibras celulósicas para obtener una esponja celulósica modificada químicamente; y opcionalmente además el paso de

(d) secar la esponja celulósica modificada químicamente.

El agua puede escurrirse fácilmente de la esponja mediante medios mecánicamente simples, como apretándola a mano o cualquier otro medio conocido, sin dañar la esponja. Una ventaja de la estructura tridimensional estable de la esponja es que la forma adquirida por la esponja luego de apretarla se mantiene, debido a las interacciones de los enlaces de hidrógeno fibra-fibra. Esta esponja celulósica escurrida, que constituye un aspecto adicional de la presente invención, se comporta como un material de memoria cuando se vuelve a colocar en contacto con agua, dado que recupera completamente (~100 %) la forma inicial que tenía la esponja celulósica antes de apretarse. La cantidad de agua en la esponja celulósica escurrida es variable, dependiendo de la cantidad de agua eliminada al escurrir, y siempre es menor que la cantidad de agua presente en la esponja celulósica y mayor que la cantidad de agua presente en la espuma celulósica. En una realización particular, la esponja escurrida comprende entre 10 y 50 % en peso de sólidos, y 50 a 90 % en peso de agua, más particularmente entre 30 y 35 % en peso de sólidos y 65 a 70 % en peso de agua. Otros rangos son también posibles.

Al mismo tiempo, sin embargo, la esponja celulósica permanece totalmente apretada si se la pone en contacto con otros solventes diferentes al agua, tal como alcoholes, como etanol. En este caso, no se recupera ni una fracción de la forma original de la esponja celulósica. La esponja celulósica de la invención por lo tanto muestra la capacidad de discriminar entre diferentes líquidos, incluso entre dos con polaridades relativamente similares tales como el agua y el etanol. Esta característica a su vez es utilizable en tecnologías de separación que comprenden el uso de la esponja celulósica de la invención.

Los pasos (b) y (c) pueden llevarse a cabo de acuerdo con diferentes técnicas conocidas. En una realización particular la esponja celulósica se somete a una técnica de escurrir-remojarse, según la cual el agua contenida en la esponja celulósica se escurre, y la esponja escurrida resultante se vuelve a remojar con una composición acuosa que comprende al menos un compuesto químico que interactúa con, o es retenido por, las fibras celulósicas para obtener una esponja celulósica modificada químicamente.

Esta técnica de escurrir-remojarse abre infinitas posibilidades de lograr el volumen total de la estructura tridimensional celulósica con ciertos compuestos químicos que pueden interactuar con o ser retenidos por las fibras celulósicas, confiriendo de aquel modo nuevas funcionalidades a la esponja celulósica. En principio, no hay limitaciones acerca del tipo de compuestos químicos que pueden incorporarse en la esponja celulósica generando nuevas características y otorgando nuevos productos siempre y cuando puedan interactuar con o sean retenidos por la estructura de fibras tridimensional y puede ser o bien soluble en agua o transportada eficazmente por el agua. El término transportada eficazmente en agua en el contexto de la presente invención se refiere a compuestos químicos que pueden construir microemulsiones, coloides, suspensiones, etc. Notablemente, los pasos (b) y (c) pueden también llevarse a cabo siguiendo una técnica de deposición capa por capa impulsada electrostáticamente, que solo puede aplicarse en estructuras resistentes al agua (y en algunos casos también estructuras pH resistentes).

En general, los compuestos químicos que pueden incorporarse a la estructura tridimensional, creando de aquel modo nuevas características en la esponja, pueden clasificarse en aquellos que se consideran que interactúan con las fibras celulósicas y aquellos que se consideran retenidos por las fibras celulósicas.

En el primer caso, estos compuestos químicos son especies de reacción que interactúan y funcionalizan las fibras de celulosa; en el segundo caso, estos compuestos químicos son especies no reactivas, en el sentido de que son simplemente retenidas y se añaden a la estructura celulósica tridimensional. La interacción con las fibras de celulosa

o la funcionalización de éstas en el contexto de la presente invención implica que un compuesto químico crea enlaces químicos estables con las fibras, tal como enlace de hidrógeno covalente, iónico, de interacción electrostática, van der Waals, o mezclas de los mismos, etc. Que sea retenido por las fibras celulósicas o que se añada a ellas, se refiere en el contexto de la presente invención al hecho de que el compuesto químico en cuestión está simplemente atrapado dentro de/por la estructura celulósica tridimensional. Luego de dicha definición y los pasos de proceso mencionados anteriormente (escurrir y volver a remojar), pueden usarse potencialmente una multitud de compuestos químicos para crear nuevas funcionalidades en la esponja celulósica de la presente invención o añadirlas, lo que una persona capacitada en la técnica puede reconocer y poner en práctica siguiendo fórmulas bien establecidas, haciendo que la esponja celulósica de la invención sea utilizable en una multitud de aplicaciones. Un mayor secado de la esponja celulósica modificada químicamente de acuerdo con el paso d) brinda las correspondientes espumas celulósicas modificadas químicamente que también encuentran aplicación en múltiples campos.

Ejemplos no restrictivos de la modificación química de la esponja celulósica se proporcionan en la presente solicitud de patente para simplemente ilustrar las numerosas posibilidades que deben tenerse en cuenta dentro del alcance de la presente invención.

De acuerdo con una realización particular, la esponja celulósica se escurre y luego se vuelve a remojar con una solución acuosa que contiene un compuesto con la capacidad de formar enlaces covalentes con los grupos hidroxilos de celulosa, tal como los denominados agentes de encolado para la fabricación de papel (p. ej., dímero de alquil ceteno –AKD-, anhídrido alquenil succínico –ASA-, etc.) o que contiene un compuesto con la capacidad de formar enlaces covalentes con el dialdehído de la celulosa, tal como especies de amina primaria que contienen (NH_2). Ejemplos de agentes de encolado para la fabricación de papel conocidos son, entre otros, el dímero de alquil ceteno –AKD-; o el anhídrido alquenil succínico –ASA-. De acuerdo con una realización específica, el compuesto es AKD.

Respecto de las especies de amina primaria que contienen (NH_2) que pueden utilizarse en la invención no existen limitaciones específicas distintas a las que la persona capacitada en la técnica puede fácilmente reconocer. Entre todas las posibles especies, pueden citarse las siguientes: C1-C6 alquilaminas, C1-C6 dialquilaminas, donde el grupo C1-C6 alquilo puede ser grupo alquilo lineal o ramificado, tal como metil-, etil-, i-propil, n-butil, i-butil, bencilo amina, quitosano, resina poliamidoamina- epíclorhidrina, o proteínas.

Como se divulga más arriba, el proceso puede comprender además un paso (d) de secar químicamente la esponja celulósica modificada mediante cualquier medio convencional (a saber, en un horno) que brinda nuevas espumas celulósicas que se funcionalizan a lo largo de la totalidad del volumen. En este sentido, el Ejemplo 11 ilustra una realización más específica donde la esponja se escurre y se vuelve a remojar en 1 % en peso de dímero de alquil ceteno (AKD, Aquapel T215, Ashland) en emulsión de agua que, al calentarse (p.ej., secarse), forma enlaces covalentes con las fibras. La cantidad de AKD que funcionalizó la estructura tridimensional se determinó gravimétricamente luego del secado y la hidrofobicidad se determinó cualitativamente mediante mediciones del ángulo de contacto con agua. Los ángulos de contacto aparente superiores a 120° se midieron tanto en la superficie de la espuma como en su interior, revelando la total penetración del AKD que interactúa en toda la estructura.

En una realización particular adicional, la esponja celulósica se escurre, y luego se vuelve a remojar con una solución acuosa que comprende un polielectrolito catiónico que interactúa con la celulosa por medio de enlaces electrostáticos, tal como almidón catiónico, poli(acrilamida) catiónica, polietileneimina o lo similar, o un polielectrolito aniónico que interactúa con celulosa por medio de enlaces de hidrógeno, tal como carboximetilcelulosa (CMC), polifosfato de amonio, poli(acrilamida) aniónica o lo similar. Se conoce, por ejemplo, en la fabricación de papel que los polielectrolitos catiónicos se adhieren a las fibras de celulosa ayudando en la retención de rellenos inorgánicos tal como carbonato de calcio. Los polielectrolitos aniónicos tales como el CMC, por otro lado, pueden adsorberse eficazmente en las fibras aumentando la capacidad de absorción de agua de la esponja celulósica, o de la espuma celulósica, en caso de que la esponja también se seque más.

De acuerdo con una realización preferida, el proceso comprende repetir los pasos c) y d) dos o más veces. Por lo tanto, se realiza el escurrimiento y se vuelve a remojar con una primera solución de polielectrolito, luego se realiza el escurrimiento y se vuelve a remojar con una segunda solución de polielectrolito. Una tercera y posterior soluciones de polielectrolitos pueden utilizarse secuencialmente, para crear una bi-, tri- o múltiple capa de polielectrolitos sobre superficies de las fibras de celulosa, que es capaz de otorgar una miríada de funcionalidades al producto. La primera, segunda, tercera, etc., solución de polielectrolitos puede ser diferente respecto de la concentración de polielectrolito, y/o el tipo de electrolito, etc.

En aún otra realización particular, la esponja celulósica se escurre y luego se vuelve a remojar con una solución acuosa que comprende un compuesto capaz de precipitarse dentro de la estructura tridimensional. Estos tipos de compuestos pueden determinarse fácilmente por las personas capacitadas en la técnica y pueden precipitarse fácilmente dentro de la esponja tridimensional a través de técnicas simples conocidas basándose o bien en procesos físicos (tal como la disminución de la temperatura o la evaporación del solvente) o en el agregado de agente de precipitado (provocando cambios en el pH o en la polaridad del medio).

Por ejemplo, la esponja escurrida puede volver a remojarse con una solución que comprende una sal disuelta a una cierta temperatura. Disminuir la temperatura de la esponja remojada disminuye la solubilidad de la sal y hace que la sal se precipite dentro de la estructura tridimensional. Alternativamente, el solvente (agua) puede evaporarse provocando asimismo una concentración incrementada del compuesto disuelto y su precipitación dentro de la estructura tridimensional. En una realización específica adicional, luego de que la esponja vuelve a remojarse con una solución que comprende el compuesto químico, dicho compuesto puede precipitarse agregando un agente de precipitado como por ejemplo un compuesto modificado de pH, un ácido o una base, o la polaridad del medio de remojado puede cambiarse incorporando un solvente distinto para provocar la precipitación del compuesto químico.

Tras la precipitación, el compuesto químico es retenido por las fibras celulósicas. Ejemplos no limitantes de estos compuestos químicos capaces de precipitar dentro de la estructura tridimensional son sales que proporcionan nuevas funcionalidades. Ejemplos son sales que mejoran las características ignífugas de las esponjas o espumas celulósicas resultantes (denominados de manera general retardadores de fuego) tal como el tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) o hidróxido de aluminio ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$), entre otros; sales que confieren características biocidas (denominados de manera general biocidas) a las esponjas o espumas celulósicas resultantes tal como cloruro de plata (AgCl), hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), piritona cínica ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$), o bis-N-(ciclohexildiazeniumdioxi)-cobre ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$), entre otros.

En otro aspecto, la invención se refiere a una esponja celulósica modificada químicamente. Comprende la misma estructura tridimensional previamente divulgada de fibras celulósicas reticuladas que se enlazan por grupos acetales cíclicos de la esponja celulósica y comprende además al menos un compuesto químico como se divulga arriba, que puede interactuar con las fibras celulósicas mediante cualquier tipo de enlace tal como un enlace de hidrógeno de interacción electrostática, covalente, iónico, van der Waals, etc., o retenerse dentro de las fibras celulósicas por ejemplo para ser precipitados dentro de la estructura. Se han divulgado arriba ejemplos no limitantes.

En una realización más específica, el compuesto químico que modifica la esponja celulósica es un dímero de alquil ceteno (AKD) que resulta enlazado covalentemente a la superficie de las fibras celulósicas. Esto se ilustra en el Ejemplo 11. Por lo tanto, la esponja celulósica modificada químicamente es una esponja celulósica modificada con AKD. Un mayor secado de la esponja celulósica modificada con AKD otorga la correspondiente espuma celulósica modificada con AKD con características hidrófobas.

En otra realización particular, el compuesto químico que modifica la esponja celulósica es carboximetilcelulosa (CMC), un polielectrolito aniónico, que se enlaza a través de enlaces de hidrógeno a la superficie de las fibras celulósicas. Por lo tanto, la esponja celulósica modificada químicamente es una esponja celulósica con CMC. Un mayor secado de la esponja celulósica modificada con CMC otorga la correspondiente espuma celulósica modificada con CMC.

En aún otro aspecto la invención se refiere a un proceso para preparar una espuma celulósica que comprende los siguientes pasos:

- (i) tratar una suspensión acuosa de fibras de celulosa con periodato para proporcionar una suspensión de fibras de celulosa dialdehído,
- (ii) ajustar el pH de la suspensión de fibras de celulosa dialdehído a un valor entre 2,5 y 5,5,
- (iii) congelar la suspensión obtenida en el paso (ii) para proporcionar una estructura tridimensional,
- (iv) descongelar la estructura tridimensional del paso (iii) para proporcionar una esponja celulósica,
- (v) secar.

Los pasos (i) a (iv) son exactamente como se describen arriba con relación a los procesos para preparar la esponja celulósica. Este proceso, sin embargo, comprende un paso adicional (v) de secar la esponja celulósica para obtener una espuma celulósica. El secado puede llevarse a cabo mediante cualquier medio convencional conocido en la técnica hasta lograr la sequedad. Este hecho revela una de las ventajas más notables de la presente invención por sobre las demás espumas de celulosa de la técnica, que colapsan (se convierten en un material duro denso) cuando se las seca a través de medios convencionales y por lo tanto requieren en cambio técnicas de secado costosas y muy difíciles de industrializar, que evitan el agua líquida en el proceso, tal como la criodesecación o el secado con dióxido de carbono supercrítico. En el contexto de esta invención, el secado se lleva a cabo normalmente de manera simple y costo-eficaz, bajo una temperatura normalmente de entre 80 y 120 °C, por ejemplo en un dispositivo convencional, tal como un horno, o un horno ventilado, a pesar de que también son válidas otras temperaturas sin limitación. El secado puede demorar más o menos tiempo dependiendo de la temperatura y el tamaño de la esponja, por ejemplo dos o más días, como en el Ejemplo 7, u horas tal como 2-4 horas a 80-100 °C cuando la esponja obtenida en el Ejemplo 2 se seca aún más. De acuerdo con la presente invención, el contenido de agua en la espuma celulósica es menor al 20 % en peso, en particular menor al 8 % en peso, por ejemplo 6 % en peso, 4 % en peso, 2 % en peso o 1 % en peso o incluso menor al 1 % en peso.

Los enlaces acetales cíclicos presentes en la estructura tridimensional en la esponja celulósica se mantienen durante y después del secado, generando una espuma celulósica que constituye un aspecto adicional de la invención. La espuma celulósica de la invención comprende por lo tanto una estructura tridimensional secada de fibras celulósicas enlazadas por grupos acetales cíclicos reteniendo las dimensiones de la esponja de origen.

Secado con relación a la espuma celulósica debe entenderse en el contexto de la invención que significa un contenido de agua en la espuma celulósica menor al 20 % en peso, en particular menor al 10 % en peso, más en particular menor al 8 % en peso, por ejemplo 6 % en peso, 4 % en peso, 2 % en peso o 1 % en peso o incluso menor al 1 % en peso.

5 La espuma celulósica de la invención muestra baja densidad y rigidez variable. La densidad puede variar dentro de un rango, normalmente de 15 a 1600 kg/m³, en particular de 35 a 1200 kg/m³, más en particular de 40 a 100 kg/m³. Respecto de la rigidez variable, la espuma celulósica de la invención puede soportar más de 5000 veces su propio peso a una deformación del 10 %.

10 Tanto la densidad como la rigidez pueden modularse fácilmente cambiando los parámetros de procesamiento, por ejemplo, el contenido de sólidos de la suspensión de fibra de celulosa para controlar la densidad y rigidez finales.

15 Las pruebas de compresión revelan fuerzas que varían de 0,009 a 0,095 MPa y de 0,01 a 0,11 MPa respectivamente al 10 % o 20 % de deformación, y el módulo de compresión (E_c) en el orden de 0,1 a 1,0 MPa según se midió en laboratorio con una máquina de pruebas universal utilizando muestras de 2 x 2 x 1,7 cm³ y una velocidad de cruceta de 1,7 mm/min (10 % deformación por minuto, de acuerdo con EN 826:2013). La tensión de compresión al 10 % de deformación ($\sigma_{10\%}$) permite que la espuma sea clasificada como rígida ($\sigma_{10\%} > 0,08$ MPa), semi-rígida ($\sigma_{10\%} = 0,015-0,08$ MPa) o flexible ($\sigma_{10\%} < 0,015$ MPa) (DIN 53 421, ISO 844). De acuerdo con ello, la presente invención proporciona espumas rígidas, semirrígidas y flexibles. Estos valores son inferiores a algunos reportados para nanoespumas de celulosa de alta tecnología de densidades similares ($\sigma_{10\%} = 0,08-0,38$ MPa, $E_c = 0,05-5$ MPa), aunque aquellas se han preparado a través de metodologías costosas y difíciles de industrializar, que involucran, entre otros, un proceso de criodesecación (H.Sehaqui, Tesis Doctoral 2011). Sin embargo, los valores obtenidos son similares o superiores a las demás obras recientes (p.ej. $\sigma_{10\%} = 0,03$ MPa $E_c = 0,44$ MPa para una espuma de 50kg/m³) que evitan el uso de la criodesecación utilizando nanocelulosa como estabilizador de una emulsión Pickering (Cervin y otros, *Biomacromolecules* 14, p.503, 2013).

20 La espuma celulósica de la invención tiene buenas propiedades de aislamiento, p.ej. una muestra de 40 kg/m³ tiene un coeficiente de transmisión térmica de $\lambda = 0,037$ W/mK (medido bajo la prueba estándar EN 12667), que está en el rango de los productos de aislamiento térmico comerciales tal como lana de roca.

30 La espuma celulósica de la invención puede por lo tanto utilizarse para diferentes aplicaciones, donde pueden tomarse ventajas a partir de sus características y propiedades, por ejemplo como elementos de obra o para la fabricación de elementos de obra para la construcción, como paneles. Por lo tanto, el uso de la espuma celulósica de la invención como elemento de obra o construcción, o para la fabricación de dicho elemento, constituye un aspecto adicional de la invención.

35 La espuma celulósica puede además modificarse químicamente con diferentes compuestos químicos, tanto compuestos solubles en agua como no solubles en agua, tal como agentes de hidrofobización, retardantes de fuego, biocidas, etc. entre otros, a través de diferentes rutas químicas, otorgando una amplia variedad de espumas celulósicas modificadas químicamente con propiedades a medida en diferentes grados que también son un objeto de la presente invención.

40 Por lo tanto, en una realización particular el proceso para obtener la espuma celulósica divulgada arriba puede comprender además uno o más de los siguientes pasos:

- (b) poner la espuma celulósica obtenida en el paso (v) en contacto con una solución que comprende al menos un compuesto químico que interactúa con o es retenido por las fibras celulósicas,
- (c) opcionalmente, aplicar vacío para quitar el aire y forzar la solución a remojar la espuma y opcionalmente, además,
- (d) secar. Similar al caso de la esponja, pueden incorporarse a la espuma dos tipos de compuestos químicos, generando de aquel modo nuevas características; aquellas que interactúan con las fibras celulósicas y aquellas que son retenidas por éstas.

55 La solución en el paso (b), sin embargo, no está limitada a soluciones acuosas dado que está en la esponja. En cambio, pueden utilizarse para la solución una gran variedad de solventes, como solventes orgánicos (p.ej. etanol, tolueno, THF, etc.) o cualquier mezcla de ellos, o con agua, lo cual aumenta la cantidad de los compuestos químicos que pueden transportarse en la solución y de aquel modo incorporarse a la espuma. A modo de ejemplo, aunque las esponjas celulósicas pueden modificarse con C1-C6 alquilaminas (normalmente solubles en agua), las espumas pueden modificarse con varios otros componentes diferentes tales como C7-C18 alquilaminas, que son solubles en solventes orgánicos.

60 En una realización preferida, se aplica vacío, lo cual obviamente acorta los tiempos del proceso, acelerando el proceso de impregnación, y mejora su eficacia.

65 Por lo tanto, en una realización específica, los pasos (b) y (c) se llevan a cabo siguiendo la técnica de impregnación

asistida por vacío. El secado adicional de las espumas celulósicas modificadas químicamente por cualquier medio convencional (a saber, en un horno) brinda nuevo material de espuma celulósica que se ha funcionalizado en la totalidad del volumen.

5 Por lo tanto, puede usarse una multitud de compuestos químicos para proporcionar nuevas funcionalidades a la espuma celulósica de la presente invención, lo que puede ser fácilmente reconocido por una persona capacitada en la técnica y llevado a la práctica siguiendo fórmulas bien establecidas, haciendo que la espuma celulósica de la invención sea explotable en una multitud de aplicaciones. Las nuevas espumas celulósicas de la invención se funcionalizan o añaden en diferentes grados y áreas de la espuma, como la superficie, o en la totalidad del volumen de la estructura.

10 En la presente solicitud de patente se brindan ejemplos no limitantes para simplemente ilustrar las numerosas posibilidades que deben considerarse comprendidas dentro del alcance de la presente invención.

15 De acuerdo con una realización específica, el compuesto químico comprendido en la solución es uno que puede precipitarse dentro de la espuma tridimensional mediante técnicas simples basadas o bien en procesos físicos (tal como disminuir la temperatura o evaporar el solvente) o en el agregado de agente de precipitado (generando cambios en el pH o en la polaridad del medio), como se divulgó anteriormente para las esponjas celulósicas. Luego de la precipitación del compuesto químico, dicho compuesto químico es retenido por las fibras celulósicas.

20 Ejemplos no limitantes de estos compuestos químicos con capacidad de precipitar dentro de la estructura tridimensional son los divulgados arriba, sales que proporcionan nuevas funcionalidades. Ejemplos de ellos son las sales que mejoran la característica ignífuga de las esponjas o espumas celulósicas resultantes (denominados de manera general retardadores de fuego) tal como el tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) o el hidróxido de aluminio ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$) entre otros; las sales que confieren características biocidas (denominados de manera general biocidas) a las esponjas o espumas celulósicas resultantes tales como cloruro de plata (AgCl), hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), piritióna cíclica ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$), o bis-N-(ciclohexildiazaniumdioxo)-cobre ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$), entre otros.

30 El Ejemplo 14 ilustra este paso de modificación química con tetraborato de sodio decahidratado. La espuma celulósica se sumerge en una solución acuosa saturada con la sal a temperatura moderadamente alta. Luego se aplica vacío para quitar el aire dentro de la espuma forzando la solución a remojar por completo la totalidad de la pieza. Luego de recuperar la espuma y permitir su enfriamiento a temperatura ambiente, la espuma muestra partículas de tetraborato de sodio precipitadas y retenidas distribuidas homogéneamente dentro de la estructura. La espuma resultante presenta excelente comportamiento ignífugo según lo determinado con ensayos de incendio llevadas a cabo en un cono calorimétrico (FTT) bajo un flujo térmico de 35 kW/m^2 . A pesar de que no pueda hacerse la correlación de manera directa, los resultados sugieren que la mejor clasificación ignífuga (B) podría lograrse con este tipo de productos. La máxima resistencia al fuego se determina por el contenido final de tetraborato de sodio dentro de la estructura.

40 En otra realización, la espuma celulósica se impregna con una solución acuosa asistida por vacío, que comprende un polielectrolito catiónico que interactúa con celulosa por medio de uniones electrostáticas, tal como almidón catiónico, poli(acrilamida) catiónica, polietilénimina o lo similar, o un polielectrolito aniónico que interactúa con celulosa por medio de enlaces de hidrógeno, tal como carboximetilcelulosa, polifosfato de amonio, poli(acrilamida) aniónica o lo similar. Las impregnaciones posteriores con alternativamente dos o más tipos de soluciones de polielectrolitos como se divulga arriba para la esponja pueden utilizarse para crear una bi-, tri- o múltiple capa de polielectrolitos sobre las superficies de las fibras de celulosa, confiriendo una miríada de funcionalidades al producto. Por lo tanto, en una realización preferida los pasos b) y c) se repiten dos veces o más dependiendo de la cantidad deseada de capas de polielectrolito.

50 En una realización específica adicional, la espuma celulósica se pone en contacto con una solución que contiene un compuesto capaz de formar enlaces covalentes con los grupos OH de la celulosa, tal como los denominados agentes de encolado para la fabricación de papel (p.ej. AKD, ASA, etc.), o con la capacidad de formar enlaces covalentes con los grupos aldehídos de celulosa, tal como especies de amina primaria que contienen (NH_2) (p.ej. C1-C18 alquilaminas, C1-C18 dialquilaminas, bencilamina, quitosano, resina poliamidoamina-epiclorhidrina, proteínas, etc.). Puede aplicarse adicionalmente vacío para acelerar el proceso y mejorar la eficacia del tratamiento.

En otro aspecto, la invención se refiere a la espuma celulósica modificada químicamente.

60 La espuma celulósica modificada químicamente obtenible mediante el proceso divulgado arriba, objetivo de la invención, comprende la misma estructura tridimensional previamente divulgada de fibras celulósicas reticuladas que se enlazan por grupos acetales cíclicos de la esponja celulósica y comprende además al menos un compuesto químico como se divulga arriba interactuando con las fibras celulósicas o retenidas por la estructura de fibras.

65 Secado con relación a la espuma celulósica debe entenderse que significa un contenido de solvente en la espuma celulósica menor al 20 % en peso, en particular menor al 10 % en peso, más en particular menor al 8 % en peso, por ejemplo 6 % en peso, 4 % en peso, 2 % en peso o 1 % en peso o incluso menor al 1 % en peso.

En otra realización específica el proceso para obtener una espuma celulósica modificada químicamente puede comprender además:

- 5 (b) someter la espuma celulósica obtenida en el paso (v) a una reacción de deposición química en fase vapor (CVD) con un compuesto químico reactivo para proporcionar una espuma celulósica modificada químicamente.

El método de deposición química en fase vapor es una técnica que requiere materiales de densidad lo suficientemente baja para que el gas de reacción penetre y sea eficaz internamente.

- 10 El compuesto químico reactivo aplicado mediante reacción de deposición química en fase vapor no es particularmente limitado. En principio puede ser cualquier compuesto que pueda aplicarse mediante CVD por una persona capacitada en la técnica en cantidades controladas para lograr diferentes grados de una cierta propiedad de interés. Ejemplos no limitantes son los organosilanos, dímeros de alquil ceteno (AKD) o anhídrido alquenil succínico (ASA). En una realización específica el compuesto químico reactivo aplicado mediante deposición química en reacción de fase vapor es un organosilano.

- 15 En principio no existe limitación alguna respecto del organosilano que puede aplicarse por CVD siempre y cuando el organosilano sea apto para aplicarse utilizando esta técnica. En una realización específica el triclorometilsilano (TCMS), el diclorometilsilano o el clorometilsilano, entre otros, pueden inyectarse en la superficie de la fibra. La deposición química en fase vapor normalmente se lleva a cabo a temperaturas moderadas a altas incluyendo a temperatura ambiente debido a la alta volatilidad de estos compuestos.

- 20 Como se ilustra en el Ejemplo 12 y en el Ejemplo 13 respectivamente, el vapor de TCMS penetra en mayor o menor grado dentro de la estructura dependiendo de factores tales como la densidad de la espuma. Por lo tanto, en el Ejemplo 12 penetra a través de todo el volumen de la espuma, convirtiéndolo en altamente hidrófobo, dentro y sobre la superficie de la espuma, con ángulos de contacto de agua aparentes superiores a 135°, y en el Ejemplo 13 se logra el mismo ángulo de contacto pero solo sobre la superficie de la espuma.

- 25 Como se ilustra también en el Ejemplo 15 se ha determinado que la espuma altamente hidrófoba muestra además un comportamiento ignífugo mejorado.

- 30 La espuma celulósica modificada químicamente de la invención comprende una estructura tridimensional secada de fibras celulósicas enlazadas por grupos acetales cíclicos y al menos un compuesto químico que interactúa con las fibras celulósicas o es retenido por éstas.

- 35 En una realización específica el compuesto químico retenido por la estructura tridimensional y precipitado es una sal de tetraborato de sodio (véase el Ejemplo 14). Por lo tanto, en una realización específica la espuma celulósica modificada químicamente de la invención comprende una estructura tridimensional secada de fibras celulósicas y tetraborato de sodio retenido.

- 40 En otra realización específica el compuesto químico es un organosilano, aplicado mediante deposición química en fase vapor como se describe más arriba. Por lo tanto, en otra realización específica la espuma celulósica modificada químicamente de la invención comprende una estructura tridimensional de fibras celulósicas secada sililada.

- 45 La espuma celulósica modificada químicamente de la invención puede, por lo tanto, utilizarse en varias aplicaciones tales como aquellas donde las características son relevantes, por ejemplo, como elementos de obra o construcción o para la fabricación de dichos elementos de obra o construcción, por ejemplo como paneles.

- 50 Por lo tanto, un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de la espuma celulósica químicamente modificada de la invención como elemento de obra o construcción o para la fabricación de dicho elemento de obra o construcción. Otro aspecto se refiere al uso de la espuma celulósica modificada químicamente de la invención como elemento de obra o construcción o para la fabricación de dicho elemento de obra o construcción en las industrias automotriz y aeroespacial. Un aspecto adicional se refiere al uso de la espuma celulósica modificada químicamente de la invención como soporte para aplicaciones biomédicas (tal como un patrón para administración de fármacos, vendaje protector, etc.). En aún otro aspecto la invención se refiere al uso de la espuma celulósica modificada químicamente de la invención como productos de higiene absorbentes, o como elemento de empaque (bandejas rígidas, cacahuates de espuma, etc.), o como filtro en tecnologías de separación (líquido-líquido –tal como aceite en agua, gas-sólido tal como polvo en aire, secuestrantes de metales pesados, etc.).

60 Ejemplos

EJEMPLO 1. Proceso para la preparación de una esponja celulósica

- 65 En un ejemplo de la presente invención, se dispersaron 10 kg de una suspensión de contenido de sólidos de pulpa termomecánica nunca secada de 10 % en peso (1 kg de pulpa secada) en agua corriente bajo agitación constante para convertirla en una suspensión de contenido de sólidos de 4 % en peso (25 kg en total). Esta mezcla se llevó a un reactor totalmente protegido de la entrada de luz, y se le agregó 2 kg de cloruro de sodio (NaCl) y 0,335 kg de

metaperiodato de sodio (NaIO_4). Luego de permitírsele reaccionar durante 10 horas bajo agitación constante, se vertieron 0,05 kg de etilenglicol para detener la reacción y la mezcla resultante que contenía fibras de celulosa dialdehído (DAC) se filtró y se lavó con agua fresca dos veces. El contenido de aldehído se determinó de acuerdo con el método de clorhidrato de hidroxilamina reportado en otro sitio, dando por resultado una concentración de aldehído de 1 milimol por gramo de fibras ($[\text{CHO}]=1\text{mmol/g}$). Las fibras de celulosa dialdehído nunca secadas se suspendieron nuevamente en agua corriente junto con 0,3 kg de ácido acético glacial para crear una suspensión de contenido de sólidos homogéneos de 2 % en peso de pH 3. Esta mezcla luego se vertió en un molde de plástico (dimensiones aproximadas $85 \times 55 \times 10 \text{cm}^3$) y se llevó a un congelador, donde se la dejó congelar a -18°C durante toda la noche. Cuando se descongeló la muestra congelada a temperatura ambiente (demorando unas 24 horas) el producto que se había formado en el paso anterior, mantuvo la forma del molde y obtuvo la consistencia de una esponja totalmente remojada en el medio acuoso. El agua contenida en esta esponja pudo escurrirse fácilmente sin dañar la esponja, recuperando la forma original cuando se la vuelve a colocar en agua. Se obtuvieron productos idénticos siguiendo el mismo procedimiento mediante reducción a escala de todos los componentes, siendo la única variación relevante que cuanto más pequeña era la muestra menor era el tiempo de descongelamiento requerido.

EJEMPLO 2. Fuerte dependencia del pH de la formación de la esponja celulósica (1)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió para 10 g de pulpa termomecánica jamás secada (1 g de pulpa secada) ajustando la acidez del medio a pH 4 con 0,25 g de ácido acético glacial y manteniendo el resto del proceso y la composición relativa inalterada. Se formó una esponja celulósica idéntica con las mismas características de esponja.

EJEMPLO 3. Fuerte dependencia del pH de la formación de la esponja celulósica (2)

El procedimiento del Ejemplo 3 se repitió pero ajustando la acidez del medio a pH 3 con 3 gotas de solución de ácido de HCl 0,1 molar y manteniendo el resto del proceso y la composición relativa sin variaciones. Se formó una esponja celulósica idéntica con las mismas características de esponja.

EJEMPLO COMPARATIVO 4. Fuerte dependencia del pH de la formación de la esponja celulósica (3)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió para una muestra de pulpa termomecánica nunca secada (1 g de pulpa secada) sin ajustar la acidez del medio. En cambio, la mezcla de dejó congelar al pH logrado luego de resuspender las fibras de celulosa dialdehído en agua corriente (pH 8,2). El resto del proceso se mantuvo inalterado. Bajo estas condiciones no se formó ninguna esponja celulósica, sino que en cambio el proceso arrojó fibras establecidas en una suspensión que carecía de estructura tridimensional alguna.

EJEMPLO COMPARATIVO 5. Fuerte dependencia del pH de la formación de la esponja celulósica (4)

El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió para una muestra de pulpa termomecánica nunca secada de 10 g (1g de pulpa secada) ajustando la acidez del medio a pH 2 con 3 g de ácido acético glacial y manteniendo el resto del proceso y las proporciones inalteradas. Bajo estas condiciones no se formó ninguna esponja celulósica, sino que el proceso arrojó fibras establecidas en una suspensión que carecía de estructura tridimensional alguna.

EJEMPLO COMPARATIVO 6. Fuerte dependencia del pH de la formación de la esponja celulósica (5)

El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió para una muestra de pulpa termomecánica nunca secada de 10 g (1g de pulpa secada) ajustando la acidez del medio a pH 2 con 4 gotas de una solución de HCl de 0,1 molar y manteniendo el resto del proceso y las proporciones inalteradas. Tampoco aquí se formó una esponja celulósica bajo estas condiciones, sino que el proceso solo arrojó fibras establecidas en una suspensión que carecía de estructura tridimensional alguna.

EJEMPLO 7. Espuma celulósica (útil como panel duro de baja densidad) con buenas propiedades aislantes

La esponja celulósica obtenida en el Ejemplo 1 se dejó secar en un horno ventilado a 80°C durante 3 días hasta la sequedad. Se obtuvo una espuma celulósica que mantenía las dimensiones de la esponja. La densidad final fue de 40kg/m^3 . El ensayo de compresión determinó una resistencia a la compresión de 0,009 MPa al 10 % de deformación y de 0,019 MPa al 20 % de deformación, y un módulo de deformación de 013 MPa.

Esto está en el mismo rango que las espumas hechas de nanofibras de celulosa a través de metodologías caras y difíciles de industrializar que involucran, entre otros, criodesecación.

Las propiedades de aislación se midieron de acuerdo con el procedimiento estándar EN 12667, resultando en un coeficiente de transmisión térmica (λ) de 0,037 W/mK (en el rango de los productos de aislamiento térmico comerciales tales como la lana de roca).

Las piezas más pequeñas dieron por resultado productos con las mismas características pero se requirieron condiciones de secado más moderadas (p.ej. 4 horas a 80°C o 2 horas a 100°C para el producto del Ejemplo 2).

EJEMPLO 8. Espuma celulósica (como panel duro de densidad media)

El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió en contenidos de sólidos aumentados del 4 % en peso de la mezcla congelada (el resto del proceso de mantuvo inalterado). Se dejó secar la esponja obtenida en un horno ventilado a 80 °C durante 3 días hasta la sequedad. Se obtuvo una espuma celulósica, útil como un panel duro de densidad media, que mantuvo las dimensiones de la esponja. La densidad final fue de 68kg/m³.

EJEMPLO 9. Fuerte dependencia del pH de la formación de la esponja celulósica (6)

El producto obtenido en el Ejemplo 7 se rompió en pequeños pedazos (alrededor de 1 cm³) cada uno de los cuales se sumergió en una solución acuosa de pH 0,5, 2, 4,2, 6,2, 7,7, 9,3, 10,2, 11,3 y 13 respectivamente preparada con agua corriente con 0,1N HCl o 0,1N NaOH.

Las piezas de pH 0,5 a 9,3 se remojaron pero mantuvieron su tamaño y la elasticidad de la estructura incluso luego de 36 horas bajo agitación moderada. Por otro lado, las piezas remojadas en soluciones de pH 10,2 a 13 se desintegraron todas al cabo de unos pocos minutos: las estructuras tridimensionales se perdieron, liberando fibras en suspensión, similares a las de la celulosa dialdehído originales.

EJEMPLO 10. Espuma celulósica (como panel duro de densidad media-alta) / Reciclabilidad

100g de la espuma obtenida en el Ejemplo 7 se rompió en pequeños pedazos y se desintegró en una solución acuosa de NaOH de pH 10,2 con agitación. La suspensión alcalina resultante de las fibras se filtró y lavó dos veces, se resuspendió en agua corriente para crear una suspensión de contenido de sólidos de 10 % en peso y se procesó más siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, a saber, la acidez se re-ajustó a pH 3 con ácido acético antes de congelar a -18 °C y descongelar a temperatura ambiente. De aquel modo se creó una nueva esponja celulósica con características similares a la de los Ejemplos 1 y 2, esta vez basada en fibras reutilizadas, demostrando su legibilidad. Cuando la nueva esponja se secó en un horno ventilado a 80 °C durante 3 días, se obtuvo una espuma celulósica (útil como un panel duro con densidad de 93kg/m³). Ensayo de compresión determinado: $\sigma_{10\%}=0,061\text{MPa}$, $\sigma_{20\%}=0,093\text{MPa}$, $E_c=0,96\text{MPa}$.

EJEMPLO 11. Espuma celulósica hidrófoba modificada internamente

Como se mencionó anteriormente, cuando el agua se escurre de la esponja celulósica la forma se mantiene comprimida hasta que se vuelve a poner en contacto con un medio acuoso, lo que conduce a una recuperación total de la forma original (material de memoria). Una pequeña pieza (3x3x2cm³) del producto obtenido en el Ejemplo 8 se escurrió a mano y se sumergió en una emulsión de agua de dímero de alquil ceteno (AKD, Aquapel T215, Ashland) de 1 % en peso. Luego de este tratamiento, la muestra se secó a 100 °C en un horno durante 2 horas, conduciendo a la formación de enlaces covalentes entre el AKD y las fibras, y la cantidad de AKD retenida se determinó gravimétricamente restando el peso seco original al peso seco tratado con AKD (0,6 % en peso en relación a la pulpa secada). Luego se determinó cualitativamente la hidrofobicidad por medio de las mediciones del ángulo de contacto del agua utilizando un goniómetro, colocando y fotografiando una gota de agua de 3 microlitros sobre la superficie de la muestra de espuma.

Los ángulos de contacto aparente superiores a 120° se midieron tanto en la superficie de la muestra como en su interior luego de cortarlo a la mitad, revelando que se logró una total penetración del AKD. La densidad final se midió en 72kg/m³ y los ensayos de compresión revelaron un $\sigma_{10\%}=0,024\text{MPa}$, $\sigma_{20\%}=0,048\text{MPa}$, $E_c=0,34\text{MPa}$.

EJEMPLO 12. Espuma celulósica altamente hidrófoba (panel autolimpiante) modificada internamente

Una pieza de aproximadamente 10x3x2,5cm³ obtenida del Ejemplo 7 ($\rho=40\text{kg/m}^3$) se sometió a una reacción de deposición química en fase vapor con triclorometilsilano (TCMS) en un horno a 50 °C durante 2 minutos. Este tratamiento fue suficiente para obtener la total penetración de este vapor a través de la totalidad del volumen de la pieza tornándola en altamente hidrófoba, con ángulos de contactos de agua aparente superiores a 135°.

EJEMPLO 13. Espuma celulósica altamente hidrófoba (panel autolimpiante) modificada solo sobre la superficie

Una pieza de aproximadamente 7x6x5cm³ obtenida del Ejemplo 10 ($\rho=90\text{kg/m}^3$) se sometió a una reacción de deposición química en fase vapor con TCMS en un horno a 50 °C durante 2 minutos. La densidad medio-alta permitió al gas TCMS penetrar la pieza 3 mm de la superficie total, pero evitó una mayor penetración. Como resultado, el tratamiento arrojó la espuma con un carácter altamente hidrófobo, con ángulos de contacto de agua aparentes superiores a 135°, pero solo sobre la superficie.

EJEMPLO 14. Espuma celulósica con excelente comportamiento ignífugo

Una pieza de aproximadamente 10x10x3cm³ obtenida del Ejemplo 7 se llevó a un reactor de vidrio y se sumergió

- con ayuda de una pesa en 500mL de una solución acuosa (pH 9) de tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) de 8 % en peso preacondicionada a 40 °C. Se aplicó un vacío de 4 MPa (40 mbar), quitando el aire y forzando posteriormente la solución a remojar completamente la totalidad del volumen de la pieza. Al detenerse el burbujeo (aire que emerge de la pieza sumergida), lo que ocurrió luego de aproximadamente 3 minutos, el vacío se mantuvo durante otros 2 minutos y luego se liberó. Posteriormente, la muestra tratada se dejó enfriar a temperatura ambiente para que la sal borato se precipite dentro de la estructura de celulosa (la solubilidad máxima del borato en agua es 11,2 % a 40 °C pero solo 4,7 % a 20 °C), evitando de aquel modo su migración a la superficie y lixiviando, y finalmente se secó completamente a 100 °C durante 1 hora. Se determinó un aumento de peso del 97 %.
- 10 Se llevó a cabo un ensayo de incendio para esta muestra en un cono calorimétrico (FTT) bajo un flujo térmico de 35 kW/m^2 . El tratamiento de borato resultó en una supresión total de la inflamación conduciendo en cambio a una lenta carbonización y formación de residuo de carbón (más de 40 % en peso de masa permaneciendo tras 600 segundos bajo el flujo térmico). A pesar de que no puede realizarse la correlación en forma directa, este resultado sugiere que la mejor clasificación de fuego (B) podría lograrse con este tipo de productos. Los resultados se compararon con una muestra de referencia (una pieza similar a la del Ejemplo 6 sin ningún tratamiento adicional) que, como era esperado, era muy inflamable y se quemó rápidamente dejando casi ningún residuo de carbón.

- El mismo procedimiento se realizó impregnando piezas idénticas con, alternativamente, una solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ de 1 % en peso y de 2 % en peso a temperatura ambiente, en cuyos casos se detectó un aumento de peso del 9 % y del 20 %, respectivamente. Los resultados de la prueba de incendio fueron proporcionales al contenido de borato.

EJEMPLO 15. Espuma celulósica superhidrófoba con característica ignífuga mejorada

- 25 Una pieza de aproximadamente $10 \times 10 \times 3 \text{cm}^3$ obtenida del Ejemplo 7 se someten a una reacción de deposición química en fase vapor con TCMS a temperatura ambiente durante 4 minutos. Este tratamiento fue suficiente para obtener la total penetración del vapor en todo el volumen de la pieza tornándola hidrófoba, con ángulos de contacto de agua aparentes superiores a 135°.
- 30 Esta muestra se sometió al ensayo de incendio descrito en el Ejemplo 14 (mismas condiciones experimentales). El tratamiento con TCMS proporcionado mejoró la característica ignífuga en comparación a la referencia no modificada. Más en detalle, tanto el calor liberado con el encendido como el calor total liberado luego de 600 segundos se redujeron en un 17 %.

EJEMPLO 16. Espuma celulósica de densidad media-alta hecha de nanofibras de celulosa

- 35 10 g de una suspensión acuosa de nanofibras de celulosa de 10 % en peso (CNF, preparada previamente pasando 5 veces una suspensión de agua con pulpa de madera blanda blanqueada de 0,1 % en peso a través de un homogeneizador Niro Soavi) se sometieron a un proceso similar al llevado a cabo en el Ejemplo 1. En detalle, la suspensión de CNF se sometió primero a una reacción de oxidación con metaperiodato de sodio en ausencia de luz, para un $[\text{CHO}] = 3 \text{mmol/g}$ final. Luego de la reacción, la muestra se centrifugó a 8000 rpm y el sobrenadante se sustituyó con agua fresca dos veces. Luego, se agregó agua corriente hasta un contenido de sólidos de 2 % en peso, el pH de la suspensión se ajustó a 3,5 con ácido acético y la mezcla se congeló a -18 °C. Posteriormente, la muestra congelada se descongeló a temperatura ambiente, revelando la formación de una nueva esponja celulósica de CNF que se presenta como una esponja con propiedades similares a la descrita en el Ejemplo 1. Cuando esta esponja se secó completamente en un horno a 100 °C durante 2 horas, se obtuvo una pieza de espuma celulósica dura de 73g/m^3 obtenida con $\sigma_{10\%} = 0,018 \text{MPa}$, $\sigma_{20\%} = 0,040 \text{MPa}$, $E_c = 0,25 \text{MPa}$.

REIVINDICACIONES

1. Una esponja celulósica que comprende una estructura tridimensional de fibras celulósicas reticuladas que están enlazadas mediante grupos acetales cíclicos, grupos que resultan de la reacción entre fibras de celulosa dialdehído con fibras de celulosa que llevan dos grupos hidroxilo contiguos.
2. Una esponja celulósica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además, al menos, un compuesto químico que interactúa con las fibras celulósicas.
3. Una esponja celulósica de acuerdo con la reivindicación 2, donde el compuesto químico que interactúa con las fibras celulósicas se selecciona del grupo de dímeros de alquil ceteno, anhídridos alquenil succínicos; C1-C6 alquilaminas, C1-C6 dialquilaminas, bencilamina, quitosano, resinas poliamidoamina-epiclorhidrina, proteínas, almidón catiónico, poliacrilamida catiónica, polietilenimina carboximetilcelulosa, polifosfato de amonio, poliacrilamida aniónica, carboximetilcelulosa aniónica y sus mezclas.
4. Una esponja celulósica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además, al menos, un compuesto químico que está retenido por las fibras celulósicas.
5. Una esponja celulósica de acuerdo con la reivindicación 4, donde el compuesto químico que está retenido por las fibras celulósicas se selecciona del grupo de tetraborato de sodio, óxido de aluminio, hidróxido de cobre, cloruro de plata, piritona cíclica, bis-N-(ciclohexildiazaniumdioxi)-cobre y sus mezclas.
6. Una esponja celulósica de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta un contenido de agua menor al 20 % en peso.
7. Un proceso para preparar una esponja celulósica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:
- (i) tratar una suspensión acuosa de fibras de celulosa con periodato para proporcionar una suspensión de fibras de celulosa dialdehído,
 - (ii) ajustar el pH de la suspensión de las fibras de celulosa dialdehído a un valor entre 2,5 y 5,5,
 - (iii) congelar la suspensión obtenida en el paso (ii) para dar una estructura tridimensional, y
 - (iv) descongelar la estructura tridimensional obtenida en el paso (iii) para dar la esponja celulósica.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 donde el contenido de sólidos de la suspensión de fibras de celulosa dialdehído luego del ajuste de su pH está comprendido entre el 0,05 % y el 50 % en peso respecto del peso total de la suspensión.
9. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, que comprende el paso adicional de:
- (v) secar la esponja celulósica.
10. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, que comprende además:
- (b) escurrir la esponja celulósica obtenida en el paso (iv), y que opcionalmente comprende además
 - (c) volver a remojar la esponja escurrida obtenida en el paso anterior con una composición acuosa que comprende al menos un compuesto químico que interactúa con las fibras celulósicas; y que opcionalmente comprende además
 - (d) secar.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, donde el compuesto químico que interactúa con las fibras celulósicas se selecciona del grupo de compuestos capaces de formar enlaces covalentes con grupos hidroxilo de la celulosa, tal como agentes de encolado para la fabricación de papel; compuestos capaces de formar enlaces covalentes con grupos dialdehídos de la celulosa, tal como especies de amina primaria que contienen (NH₂); polielectrolitos catiónicos y polielectrolitos aniónicos.
12. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, y que comprende además:
- (b) escurrir la esponja celulósica obtenida en el paso (iv), y opcionalmente comprende además
 - (c) volver a remojar la esponja escurrida obtenida en el paso anterior con una composición acuosa que comprende al menos un compuesto químico que es retenido por las fibras celulósicas para obtener una esponja celulósica modificada químicamente; y que opcionalmente comprende además
 - (d) secar.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde el compuesto químico que es retenido por las fibras celulósicas se selecciona del grupo de compuestos que pueden precipitar dentro de la esponja.

14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además:
- (b) poner en contacto la esponja celulósica secada obtenida en el paso (v) en una solución que comprende al menos un compuesto químico que interactúa con las fibras celulósicas, y que opcionalmente comprende además,
 - (c) aplicar vacío para quitar el aire y forzar la solución a remojar la esponja celulósica secada y que opcionalmente comprende además,
 - (d) secar.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde el al menos un compuesto químico se selecciona del grupo de compuestos capaces de formar enlaces covalentes con grupos hidroxilo, tales como agentes de encolado para la fabricación de papel; compuestos capaces de formar enlaces covalentes con grupos dialdehídos de la celulosa, tal como especies de amina primaria que contienen (NH₂); polielectrolitos catiónicos y polielectrolitos aniónicos.
16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además:
- (b) poner en contacto la esponja celulósica secada obtenida en el paso (v) en una solución que comprende al menos un compuesto químico que es retenido por las fibras celulósicas, y que opcionalmente comprende además,
 - (c) aplicar vacío para quitar el aire y forzar la solución a remojar la esponja celulósica secada y que opcionalmente comprende además,
 - (d) secar.
17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 16, donde el al menos un compuesto químico se selecciona del grupo de compuestos que pueden precipitar dentro de la esponja.
18. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende además:
- (b) someter la esponja celulósica secada obtenida en el paso (v) a una reacción de deposición química en fase vapor con un compuesto químico reactivo.
19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 18, donde el compuesto químico reactivo se selecciona del grupo de organosilanos, dímeros de alquil ceteno y anhídrido alquenil succínico.

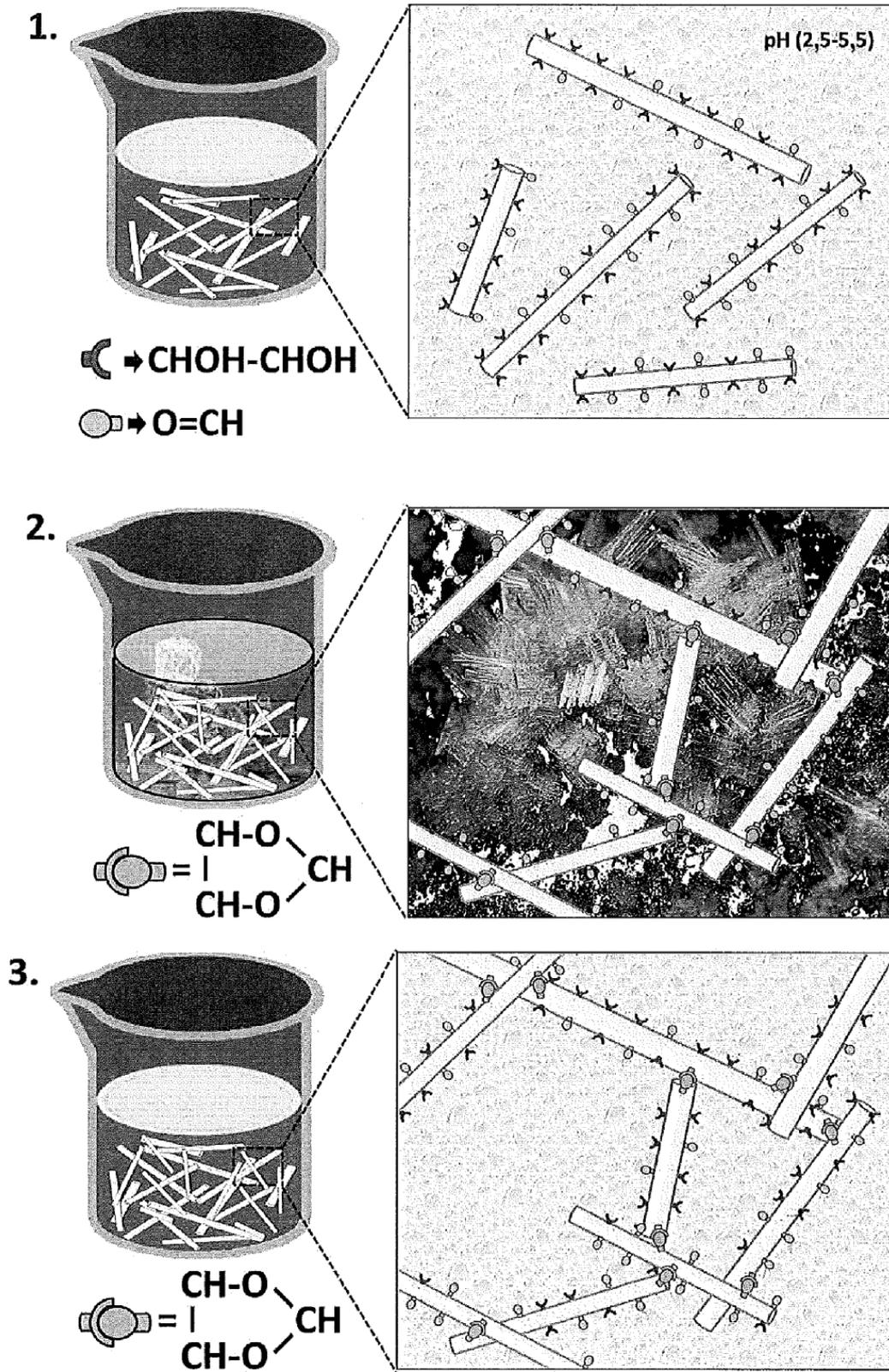


Fig. 1

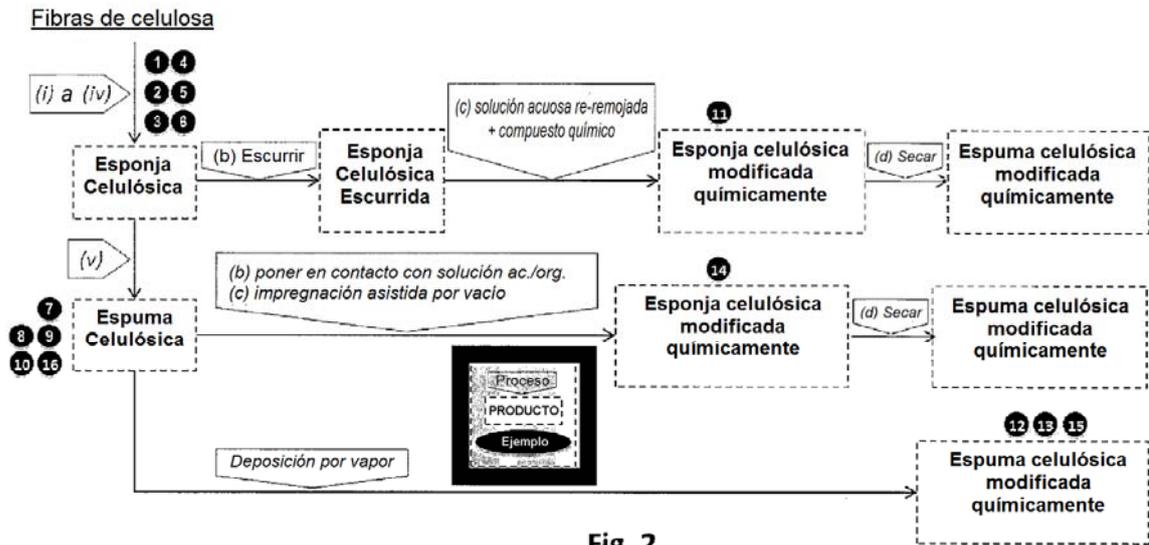


Fig. 2