

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 403**

51 Int. Cl.:

C08B 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13735325 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2712364**

54 Título: **Método de baja energía para preparar nanocelulosa no derivatizada**

30 Prioridad:

13.07.2012 EP 12176252

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

28.06.2016

73 Titular/es:

**SAPPI NETHERLANDS SERVICES B.V. (100.0%)
Biesenweg 16
6211 AA Maastricht, NL**

72 Inventor/es:

**GRAVESON, IAN y
ENGLISH, ROBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 575 403 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

Método de baja energía para preparar nanocelulosa no derivatizada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método de baja energía para la preparación de nanocelulosa no derivatizada mediante un compuesto intermedio hinchado.

10 **Antecedentes de la invención**

Los métodos convencionales para crear celulosa en nanofibrillas o nanocelulosa suelen ser procesos de alta energía o procesos que implican la manipulación de la celulosa para permitir una reducción en el consumo de energía, tal como la derivatización parcial de la celulosa (véase por ejemplo el documento US 2011/0036522), el uso de un ácido inorgánico (véase, por ejemplo Celulose (1998) 5, 19-32), el uso de procesos alcalinos o enzimas o una combinación de los mismos, o combinar pasta con un derivado de celulosa antes del procesamiento para reducir los requisitos de energía (véase, por ejemplo, el documento US 2012/0043039).

Lokhande, H. T. (1978), Swelling behavior of cotton fibers in morpholine and piperidine. J. Appl. Polym. Sci., 22: 1243-1253 divulga los resultados del tratamiento de fibras de algodón con piperidina pura. Los solicitantes han descubierto ahora un nuevo método de baja energía para la preparación de nanocelulosa no derivatizada mediante un compuesto intermedio hinchado.

25 **Sumario de la invención**

La presente invención se dirige a un método de baja energía para la preparación de nanocelulosa usando agentes de hinchamiento orgánicos o inorgánicos seleccionados. El uso de estos agentes de hinchamiento permite la apertura de la estructura intercrystalina y la apertura parcial pero no total de la estructura intercrystalina del material celulósico, consiguiendo de esta forma una reducción en la energía necesaria para procesar posteriormente el material de celulosa hinchada resultante en nanocelulosa.

La invención proporciona de esta forma un método de baja energía para preparar una nanocelulosa no derivatizada que comprende (a) tratar un material celulósico con un agente de hinchamiento para obtener material celulósico hinchado, (b) someter dicho material celulósico hinchado a un proceso eficaz de dilaceración mecánica, tal como fuerzas de alta cizalla, homogeneización de alta presión, microfluidización, fuerzas de rozamiento altas, y combinaciones de los mismos, y (c) aislar el material de nanocelulosa, en el que el agente de hinchamiento es un agente de hinchamiento que rompe las regiones intercrystalinas solamente, y en el que el material celulósico está caracterizado por un índice de hinchamiento comprendido entre 1,5 y 3 en dicho agente de hinchamiento, y además por que el agente de hinchamiento es una solución acuosa de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas que comprenden de 70 a 99 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, respectivamente.

La invención comprende además el uso de una solución acuosa de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas que comprenden de 70 a 99 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, preferentemente de 70 a 95 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, como un agente de hinchamiento en un método de baja energía para preparar un material de nanocelulosa no derivatizada como se ha descrito anteriormente.

El término "método de baja energía" o "método energéticamente eficaz" (o método de la invención) se refiere a un método que se caracteriza por un consumo de energía significativamente reducido de los dispositivos de procesamiento mecánico aplicados en este campo de la tecnología en comparación con los métodos de la técnica anterior que requieren mucha energía. Normalmente, un método de baja energía adecuado para la presente invención se basa en un método de procesamiento mediante dilaceración mecánica que requiere de forma típica menos de 2000 kWh/t, preferentemente menos de 1500 kWh/t y más preferentemente menos de 500 kWh/t. Los métodos de procesamiento mediante dilaceración mecánica incluyen cualquier etapa eficaz de procesamiento mediante dilaceración mecánica que consiga una rotura (o descomposición) en las partículas pequeñas (véase también a partir de ahora en el presente documento).

El término "nanocelulosa" tal como se usa en el presente documento abarca el término (usado indistintamente) de "celulosa en nanofibrillas" y se refiere a partículas de celulosa que se caracterizan por tener una forma alargada, con una relación de aspecto de >1 , y que tiene una longitud promedio en el intervalo de 15-900 nm, preferentemente en el intervalo de 50-700 nm, más preferentemente 70-700 nm. El espesor promedio está preferentemente en el intervalo de 3-200 nm, preferentemente en el intervalo de 5-100 nm, más preferentemente en el intervalo de 5-30 nm (por ejemplo, véase la Figura 1(A)).

La expresión "material celulósico" tal como se usa en el presente documento incluye, pero no se limita al siguiente tipo: celulosa microcrystalina, celulosa microbiana, celulosa derivada de animales marinos u otros invertebrados

marinos, pasta de madera generada mecánicamente, pasta química (por disolución), biomasa nativa (en forma de fibras vegetales, tallos o cascarilla) y fibras celulósicas artificiales tales como cable de neumáticos y otras fuentes de celulosa II tales como celulosa mercerizada. El material celulósico se puede derivatizar químicamente además mediante, por ejemplo, carboxilación, oxidación, sulfatación o esterificación.

5 Las fuentes de celulosa preferidas se derivan principalmente de pasta de madera y otras fibras de biomasa celulósica y celulosa microcristalina, como por ejemplo Avicel PH-101, de FMC Corporation y también se pueden utilizar como fuente de partida de material celulósico fibras textiles o fibras textiles técnicas, por ejemplo, tal como las suministradas por Cordenka GmbH con el nombre comercial de Cordenka 700 (Super 3). Las fuentes preferidas
10 de pasta de madera incluyen fibras de madera triturada, fibras de pasta de madera recicladas o secundarias, fibras de madera blanqueadas y no blanqueadas. Se puede utilizar madera tanto dura como dura. Además, se pueden utilizar materiales de biomasa adecuados tales como bagazo y celulosa procedente de bambú.

15 El término "agente de hinchamiento" se define como un agente que bien puede perturbar los enlaces intercristalinos o que puede perturbar tanto la estructura intercristalina y parcialmente (es decir, no completamente) los enlaces intracristalinos normalmente presentes en el material celulósico.

20 Los agentes que solo perturban los enlaces intercristalinos (y como máximo afectarán mínimamente la estructura intracristalina), solamente llevarán al hinchamiento independiente de las condiciones de reacción utilizadas. Dichos agentes nunca conducirán a una solvatación completa (que es el resultado de una perturbación significativa o completa del enlace intracristalino). La extensión del hinchamiento depende de las condiciones de interacción.

25 Los agentes que pueden perturbar el enlace intercristalino y el enlace intracristalino pueden conducir bien al hinchamiento (al menos parcial pero no a la perturbación completa del enlace intracristalino) o solvatación (perturbación completa del enlace intracristalino) dependiendo de las condiciones de reacción. De esta manera, la selección de las condiciones de reacción determinará si se obtiene hinchamiento o solvatación. Para la presente invención, las condiciones de reacción adecuadas, por ejemplo, concentración, temperatura, tiempo de reacción deben seleccionarse para obtener la hinchazón solamente (es decir, sin conseguir la perturbación de los enlaces
30 intercristalinos solamente o consiguiendo la perturbación de los enlaces intercristalinos y solo una perturbación parcial (pero no total) de los enlaces intracristalinos), pero evitando la solvatación completa. Para su uso en la presente invención, la perturbación completa de los enlaces intracristalinos no se desea, y debe evitarse.

35 Un agente de hinchamiento adecuado es un agente de hinchamiento orgánico o inorgánico o una mezcla de los mismos (en forma pura o como una solución de los mismos). Se entiende que un agente de hinchamiento puede ser un sólido o un líquido. Un agente de hinchamiento sólido se puede disolver o suspender en uno o más solventes adecuados, un agente de hinchamiento líquido se puede utilizar en forma pura o diluirse adicionalmente con uno o más disolventes adecuados para formar una solución del agente. De esta forma, el término "agente de hinchamiento" incluye todas las formas anteriores (en forma pura o en solución).

40 Un agente de hinchamiento inorgánico típico incluye bases inorgánicas tales como un haluro inorgánico, que es un haluro de metal inorgánico o haluro de pseudometal inorgánico o un hidróxido inorgánico.

45 Un agente de hinchamiento orgánico típico puede incluir cualquier agente de hinchamiento orgánico divulgado en la técnica, véase, por ejemplo, lo reseñado en The Polymer Handbook 3ª edición, 1989 (publicado por J Wiley & Sons, editado por J Brandrup & EH Immergut), más específicamente en la sección "Properties of Cellulose Materials", específicamente en la sección "Solvents for Cellulose".

50 Los agentes de hinchamiento adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación (i) agentes de hinchamiento, que son no disolventes de celulosa que solamente hincha las regiones intercristalinas, tales como morfolina, piperidina, y similares y (ii) agentes de hinchamiento, que pueden hinchar las regiones intercristalinas y parcialmente (pero no completamente) las regiones intracristalinas.

55 Algunos de estos últimos agentes de hinchamiento pueden, en condiciones de reacción específicas, actuar también actúan como disolventes de celulosa (lo que no es deseable para los fines de la presente invención). Los agentes de hinchamiento adecuados que pueden hinchar las regiones tanto intercristalinas y parcialmente (pero no completamente) las regiones intracristalinas de los materiales celulósicos pueden ser óxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido potásico, hidróxido de litio), óxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, silicatos alcalinos, aluminatos alcalinos, carbonatos alcalinos, tiocianatos alcalinos, tiocianatos alcalinotérreos, haluros alcalinos (por ejemplo cloruros, fluoruros, bromuros)
60 aminas, incluyendo las aminas de hidrocarburos alifáticos, preferentemente aminas alifáticas inferiores (por ejemplo, trimetilamina, trietilamina), cuprietilendiamina, amoniaco, hidróxido de amonio; hidróxido de tetrametil amonio; hidróxido de trimetilbencilamonio; cloruro de litio; óxidos de aminas terciarias (por ejemplo N-óxido de metilmorfolina), líquidos iónicos (por ejemplo, acetato de 1-etil-3-metilimidazolío), urea y mezclas de los mismos, complejo de cinc-amonio, cloruro de zinc, complejo de cobre y amonio, complejo de amonio y plata, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario y similares, o mezclas de los mismos.
65

Las mezclas adecuadas de agentes de hinchamiento incluyen una mezcla de un agente de hinchamiento orgánico y un haluro de metal alcalino o pseudo de haluro de metal alcalino, por ejemplo, una mezcla de tiocianato de sodio y etilendiamina,

- 5 Están excluidos del alcance los agentes de hinchamiento para su uso en la presente invención son haluros de ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, y ácidos minerales convencionales, por ejemplo, los ácidos fosfórico y nítrico.

10 En una realización preferida, el agente de hinchamiento es un agente de hinchamiento líquido orgánico, preferentemente morfolina, piperidina o mezclas de las mismas. Preferentemente, se usa una mezcla acuosa que comprende > 1 % de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas (en volumen), preferentemente >50 % de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, y lo más preferiblemente en una proporción de 80 % de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas hasta un 20 % de agua hasta un 90 % de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas hasta un 10 % de agua.

15 En otra realización más, el agente de hinchamiento es una mezcla acuosa de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas que comprenden de 60 a 99 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, o de 70 a 95 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas. En una realización adicional, el agente de hinchamiento líquido orgánico es N-óxido de N-metilmorfolina. Preferentemente, el N-óxido de N-metilmorfolina se utiliza a una concentración mayor del 50 %, preferentemente superior al 70 %, pero inferior al 81 %, a temperaturas que son superiores a 80 °C, preferentemente mayores de 85°C. Las condiciones más preferidas para el N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) son una concentración del 78 % p/p y 85 °C. Por encima de estas condiciones (82 % p/p y 85 °C) se comporta como un disolvente del material celulósico.

25 Se entiende que una persona experta sabrá que las condiciones de reacción adecuadas, tal como la concentración del agente de hinchamiento, dependen de la elección del agente de hinchamiento y su potencial como agente de hinchamiento de celulosa. En particular, cuando se utiliza un agente de hinchamiento que también es un disolvente de celulosa conocido, es necesario utilizarlo por debajo de su concentración y temperatura de disolución (que son conocidos en la técnica, véase por ejemplo, The Polymer Handbook 3ª edición, 1989 (publicado por J Wiley & Sons, editado por J Brandrup & EH Immergut), más específicamente en la sección "Properties of Celulose Materials", específicamente la sección "Solvents for Celulose") de forma que actúe como agente de hinchamiento de celulosa, es decir, antes de la etapa de perturbación completa de todos los enlaces intracristalinos del material celulósico y su consiguiente disolución.

30 Preferentemente, debe evitarse la solvatación, ya que la perturbación completa de los enlaces intracristalinos ocasionará la destrucción de la estructura cristalina, que es necesaria como el producto del proceso de hinchamiento tal como se describe en el presente documento.

35 La extensión del hinchamiento se puede determinar de varias formas. En el contexto de la presente invención, se ha descubierto que la medida del hinchamiento se puede definir convenientemente en términos del aumento aparente en la fracción volumétrica de la fase de material celulósico en el sistema, con respecto a la fracción volumétrica de la fase del mismo material celulósico suspendido en agua -estando la celulosa en una forma pulverulenta adecuada para su procesamiento mediante la técnica mecánica prevista.

40 Para poder cuantificar la eficacia de un agente de hinchamiento dado, el material celulósico en forma pulverulenta (1,0 g) se pesa en un vial de centelleo de 20 ml, y el agente de hinchamiento líquido de interés (9,0 ml) se añade mediante un dispositivo de micropipeteo. A continuación, el sistema se mezcla con agitación manual y se deja equilibrar durante 24 horas a 20 °C. Como alternativa, la extensión de la hinchazón se puede determinar después de incubación a una temperatura superior a la temperatura ambiente, según sea adecuado para el agente de hinchamiento de interés. En cada caso, se prepara también una muestra patrón idéntica usando agua desionizada en lugar el agente de hinchamiento líquido.

45 Tomando la definición anterior de hinchamiento, se espera que el material celulósico no forme parte de una solución verdadera de cadenas molecularmente dispersas -en lugar de absorber una parte del fluido de la fase continua, facilitada por la perturbación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. La fracción volumétrica aparente de la fase de partículas de celulosa hinchadas resultantes (y el fluido intersticial asociado) se calcula a continuación visualmente/macrosópicamente mediante una regla con graduación milimétrica, donde las alturas de la fase superior (sobrenadante líquido, h_{sup}) y de la fase inferior (partículas de celulosa hinchadas, h_{inf}) se estiman con precisión de 0,01 mm. El uso de un vial de centelleo de forma cilíndrica (diámetro/área de la sección transversal constante) permite convenientemente que las fracciones volumétricas de la fase, v_{cel} , se estimen de forma sencilla a partir de las mediciones de las alturas de las fases ($v_{cel} \approx h_{inf} / (h_{sup} + h_{inf})$). Un índice de hinchamiento aparente, S , se define a continuación por el cociente de las fracciones volumétricas con y sin el agente de hinchamiento ($S = v_{cel}(\text{agente de hinchamiento}) / v_{cel}(\text{agua})$)

50 En el alcance de la presente invención, la realización de nanofibrillas de materiales celulósicos mediante el procesamiento por dilaceración significa que se puede abordar en un medio líquido caracterizado por un índice de hinchamiento, S , como se ha definido anteriormente, entre 1 y 10, siendo lo más preferido un valor entre 1,5 y 3.

La determinación práctica del índice de hinchamiento, S , para la celulosa microcristalina Avicel PH-101 en mezclas de morfolina:agua de composición variable se muestra en la Figura 1. El hinchamiento aumenta hasta alcanzar un máximo en sistemas en los que la fracción volumétrica de morfolina en el medio continuo está comprendida entre 80 % y 90 %. Como alternativa, se puede usar una mezcla acuosa de morfolina y piperidina, donde la fracción volumétrica de morfolina en el medio continuo puede mantenerse inferior o igual al 78 %, o del 60 al 78 %, mientras que la fracción volumétrica restante está compuesta de agua y piperidina, combinando de esta forma una ventaja de seguridad con una importante reducción de energía. Los agentes de hinchamiento ilustrativos son mezclas acuosas de morfolina y piperidina que comprenden, preferentemente consisten en, de 60 a 78 % (en volumen) de morfolina, de 1 a 39 (en volumen) de piperidina, y al menos 1 % de agua, y más preferentemente mezclas acuosas de morfolina y piperidina que comprenden, preferentemente consisten en, de 70 a 78 % (en volumen) de morfolina, de 1 a 29 (en volumen) de piperidina, y al menos 1 % de agua.

Se pueden utilizar otros métodos para dilucidar el grado de hinchamiento, como es conocido de los expertos en la materia. Por ejemplo, Fidale et al (2008), describen la determinación gravimétrica de la cantidad de agente de hinchamiento líquido absorbido como forma de cuantificar el hinchamiento de celulosa. Aquí, la celulosa en polvo se acondicionó a una humedad relativa constante (~50 %) antes de sumergirse en el agente de hinchamiento en un dedal de malla de acero durante un tiempo predeterminado. A continuación, la celulosa hinchada se retira y el exceso de líquido se elimina mediante centrifugación. El hinchamiento del material celulósico se expresó a continuación en términos de la masa de líquido absorbido.

Otros métodos para determinar la extensión de la celulosa incluyen el hinchamiento en, por ejemplo, ácidos orgánicos, y se ha determinado por la retención de benceno (Richter et al., Ind. Eng. Chem., 1957, 49(5), pág. 907-912).

El procesamiento mediante dilaceración mecánica se puede llevar a cabo usando tecnologías convencionales conocidas en la técnica, tal como fuerzas de alta cizalla, microfluidización, (por ejemplo un equipo M110-EH Microfluidizer Processor provisto de dos cámaras en serie), homogeneización del alta presión (por ejemplo, un homogeneizador de alta presión NanoDeBee (BEE International Inc), un homogeneizador de alta presión/alta cizalla ConCor (Primary Dispersions Ltd)), cavitación hidrodinámica controlada (por ejemplo, usando un dispositivo de cavitación de flujo controlado Arisdyn Systems) y fuerzas de rozamiento elevadas (por ejemplo, un molino de coloides/fricción Super MassColloider (Masuko)), y combinaciones de los mismos.

Los equipos del tipo clasificado como homogeneizador de alta presión o alta cizalla se basan en la generación de elevadas tensiones mecánicas dentro del fluido para conseguir la rotura de la alimentación celulósica y obtener la nanocelulosa deseada. Esto se consigue bombeando la formulación de fluido a través de una cámara de interacción de microfluidos bien definida -eficazmente, una situación correspondiente a un flujo confinado, tal como se define en el campo de la dinámica de fluidos.

El término "de microfluidos", en el contexto de la presente invención, se refiere a una geometría de flujo confinado o cámara de interacción, donde la anchura ortogonal a la dirección del flujo es inferior a 500 micrómetros, preferentemente entre 400 y 50 micrómetros. Los diseños de cámaras de interacción habituales incluyen contracciones bruscas (ranuras tanto axisimétricas como rectangulares), geometrías Z (inflexiones bruscas en la ruta del flujo) y geometrías Y (donde el flujo se divide y se recombina en forma de chorros incidentes/opuestos). Se considera que cada uno de los anteriores diseños de las cámaras de interacción crea un flujo complejo, donde la cinemática es tal que coexisten simultáneamente efectos tanto de cizalla como de tracción (y por tanto no es posible definir un único valor de la velocidad de cizallamiento en flujos complejos de este tipo). Esta situación es claramente diferente del denominado flujo reométrico, -donde la velocidad de cizallamiento, tensión de cizallamiento y condiciones de contorno están bien definidas, permitiendo que las propiedades del material tales como la viscosidad y la primera diferencia de tensión normal reciba un valor característico del fluido. Adicionalmente, las geometrías que implican la convergencia de la línea de flujo/aceleración del fluido (contracciones, geometrías Z) o la generación de un punto de estancamiento (geometría Y / chorros opuestos) se caracterizan por un componente de elevada tracción o extensión en el interior del campo de flujo -lo que representa una contribución importante a la eficacia de la formación mecánica de fibrillas y a la mezcla dispersiva (pero también complica la definición de una velocidad de cizallamiento característicos del proceso).

El término 'alta cizalla', en el contexto del uso de un homogeneizador de alta cizalla dentro del alcance de la presente invención, se clarifica mejor mediante un ejemplo ilustrativo de la velocidad de cizallamiento en un capilar axisimétrico con un radio de 50 micrómetros (R) (que se puede considerar como una parte de, por ejemplo, una geometría Z usada en un microfluidizador M110-EH). Un lote de MCC (5,0 g, Avicel PH-101) dispersado en una mezcla de morfolina:agua 80:20 % en vol. (500 ml) se hizo pasar a través de dicha geometría durante 2 minutos a una presión de funcionamiento (P) de 25000 psi (172 MPa). Esto corresponde a un caudal volumétrico (Q) de 4,16 ml min⁻¹ y de esta forma una velocidad de cizallamiento (suponiendo flujo estacionario y sin preocuparse del adelgazamiento por cizallamiento del fluido) de 42,4 x 10⁶ s⁻¹.

La velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) en el flujo capilar (Poiseuille) se puede estimar convenientemente mediante la siguiente expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

5 Dado que el flujo en, por ejemplo, el M110-EH Microfluidizer es de tipo pulsante, el valor verdadero del máximo de la velocidad de cizallamiento en esta parte de la geometría de interacción podría ser mucho mayor. Así, para los fines de la presente invención, el intervalo de funcionamiento del equipo de procesamiento del tipo de homogeneizador de alta cizalla está comprendido entre $8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y $102 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (definida como anteriormente) y de 5000 psi a 60000 psi (34,5 a 414 MPa), lo más preferentemente entre $34 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y $72 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (definido como anteriormente) y de 20000 psi a 42500 psi (138 MPa a 293 MPa).

10 Una tecnología alternativa que se podría emplear sería un molino de coloides o de fricción. Esta tecnología se basa en la generación de elevadas velocidades de cizalladura entre dos elementos en forma de cono montados coaxialmente separados por un hueco estrecho (el término estrecho, en el contexto de la presente invención, se definiría por una distancia inferior a 500 micrómetros). Normalmente, un elemento está fijo (estator) y el otro gira a alta velocidad (rotor). Las secciones de rotor y estator pueden tener dientes de sierra o ranuras crecientemente
15 finas, que ayudan a la formación de fibrillas de la alimentación celulósica. Teniendo en cuenta la configuración anteriormente definida de rotor-estator y un hueco supuesto de 50 micrómetros se utilizan velocidades típicas de rotor de hasta 50 ms^{-1} . En molinos con rotor-estator, la velocidad de cizallamiento aparente se estima convenientemente a partir del gradiente de velocidad a través del hueco. En el caso anterior, la velocidad de cizallamiento aparente es por tanto normalmente $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

20 El grado de perturbación de la estructura intercrystalina e intracrystalina de los materiales celulósicos se puede determinar mediante difracción de rayos X o RMN ^{13}C . Puede observarse mediante estas técnicas que los agentes de hinchamiento que solo afectan a la estructura intercrystalina de los materiales celulósicos retienen todo o la mayoría de su cristalinidad original antes del hinchamiento. En el caso de los agentes de hinchamiento que
25 perturban los enlaces intercrystalinos y parcialmente (pero no totalmente) los enlaces intracrystalinos, la cristalinidad del material celulósico medida se reducirá en función de la extensión del grado de hinchamiento intercrystalino inducido por el agente utilizado y las condiciones de procesamiento.

30 En el caso de una espectroscopia de RMN ^{13}C en estado sólido, las proporciones relativas del material amorfo y cristalino se determinan fácilmente teniendo en cuenta el doble pico correspondiente a la resonancia del núcleo de carbono a C4 (desplazamiento típico 80 - 93 ppm), que se divide en dos componentes ya que las regiones amorfas (80 - 87 ppm) y cristalina (87 - 93 ppm) corresponden a dos entornos químicos diferentes. La pérdida de la cristalinidad después del hinchamiento se manifiesta por una reducción significativa en el área del pico campo abajo de la señal de resonancia de C4, con respecto al área del componente campo arriba.

35 En el caso de una difracción de rayos X de ángulo amplio (XRD), la fracción de celulosa cristalina se estima de la manera más simple mediante comparación de la intensidad relativa del pico correspondiente a la difracción del plano 002 de la celdilla unidad de la celda unitaria I (I_{002} tomada a un ángulo de Bragg de 2θ de $\sim 22,7^\circ$) y la intensidad (I_{AM}) medida en el hueco entre los picos de difracción 002 y 101 (que corresponde a la difracción de las regiones amorfas de orden menor). Los análisis más complejos basados en una desconvolución de pico completo del difractograma disponible en por ejemplo Park et al. 'Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their
40 impact on interpreting cellulase performance' (Biotechnology for Biofuels, 2010, 3, 10) y las referencias citadas en los anteriores.

45 A elevados niveles de hinchamiento intracrystalino, el polimorfo de celulosa nativo, la celulosa I, se convierte parcial o completamente en otro polimorfo cuando el agente de hinchamiento se retira del material celulósico. Esto suele aparecer cuando los hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio) en medio acuoso se emplean como agentes de hinchamiento. Aquí, la celulosa nativa presente en el polimorfo de celulosa I natural se regenera al polimorfo de celulosa II termodinámicamente más estable (para su uso en la
50 presente invención, menos preferido) -un proceso normalmente denominado como 'mercerización' en el campo de la ciencia de fibras textiles. Los polimorfos de celulosa I y celulosa II se distinguen fácilmente por sus modelos de difracción de rayos x de ángulo amplio característicamente diferentes. Tanto la celulosa I como la celulosa II se caracterizan por un hábito cristalino monoclinico, pero difieren en la orientación direccional relativa de cadenas poliméricas adyacentes y modelo de enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares -siendo paralelas las
55 cadenas de la celulosa I, mientras que las de la celulosa II son antiparalelas.

Figuras

60 Figura 1: SEM de un producto de nanocelulosa típico

Figura 2: (A) Cuantificación de la extensión del hinchamiento de la celulosa microcristalina (Avicel PH-101) en diferentes mezclas de agua/morfolina (el eje x representa el % en vol. de morfolina en el medio continuo (agua); el eje y representa el índice de hinchamiento IH). (B): Imagen de muestras utilizadas para generar el gráfico A, los números indican el % de morfolina en agua como agente de hinchamiento. (A) Cuantificación replicada de la

extensión del hinchamiento de la celulosa microcristalina (Avicel PH-101) en diferentes mezclas de agua/morfolina (el eje x representa el % en vol. de morfolina en el medio continuo (agua); el eje y representa el índice de hinchamiento IH). (D): Imagen de muestras utilizadas para generar el gráfico A, los números indican el % de morfolina en agua como agente de hinchamiento.

Figura 3: (A) Cuantificación de la extensión del hinchamiento de la celulosa microcristalina (Avicel PH-101) en diferentes mezclas de agua/piperidina (el eje x representa el % en vol. de piperidina en el medio continuo (agua); el eje y representa el índice de hinchamiento IH). (B): Imagen de muestras utilizadas para generar el gráfico A, los números indican el % de piperidina en agua como agente de hinchamiento.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

De forma ilustrativa, las realizaciones no limitantes del método de la invención se describen en los párrafos siguientes. *Métodos:* El procesamiento mediante dilaceración mecánica se ha realizado con un equipo M110-EH Microfluidizer Processor provisto de dos cámaras en serie. La primera cámara el módulo de procesamiento auxiliar (APM) y comprende un módulo cerámico con un canal de 200 micrómetros de diámetro, y el segundo se denomina cámara de interacción (IXC) y tiene un canal de diamante con un diámetro de canal de 100 micrómetros. Con este equipo se puede utilizar una gama de geometrías de canal y de tamaños de canal. Los límites operativos no están definidos mediante este ejemplo.

Ejemplos.

Ejemplo comparativo 1:

El procesamiento de pasta Saiccor 92 % alfa en agua usando un equipo M110-EH Microfluidizer Processor, configurado como se ha descrito anteriormente, se utilizó como referencia para el uso de energía. El procesamiento de esta pasta en medio acuoso utilizó 25-28.000 kWh/t para crear un producto de nanocelulosa comparable con los materiales de la bibliografía (véase para la comparación los valores de energía de hasta 70.000 kWh/t de acuerdo con Siro I. y Plackett D., *Celulose* (2010) 17, pp. 459 - 49 y los valores de energía de 21.800 kWh/t de acuerdo con Spence et al; *Celulose* (2011) Vol. 18, pp 1097-111 usando un homogeneizador de alta cizalla para generar celulosa microfibrilada que tiene diámetros de 10-100 nm).

Ejemplo 1 - Procesamiento de celulosa microcristalina en morfolina acuosa (agente de hinchamiento orgánico).

Se añadió celulosa microcristalina (Avicel PH-101, 5,0 g) a morfolina:agua (80:20 % en vol., 500 ml) mediante introducción gradual en el vórtice creado por un mezclador de tipo rotor:estator (UltraTurrax), la mezcla continuó durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión se introdujo a continuación en la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidizer (Microfluidics Corp) y se recirculó durante 8,5 minutos a través de dos cámaras de interacción en forma de Z dispuestas en serie [diámetro de 200 micrómetros (cerámico) seguido de un diámetro de 100 micrómetros (diamante)], configurando la presión de funcionamiento del equipo a 25000 psi (172 MPa). En un ensayo típico, la energía utilizada para generar una mezcla de aproximadamente un 80 % de nanocelulosa (definida por tener un diámetro promedio de menos 30 nm) fue igual a 1400 kWh/t. Con una energía de < 500 kWh/t, se generó un producto del que aproximadamente un 45 % del material tenía un diámetro promedio inferior a 30 nm. El bloqueo de las geometrías de interacción en las etapas iniciales del proceso se evitó mezclando suavemente el fluido en la tolva de alimentación mediante una hélice giratoria. Durante el proceso, el aspecto del sistema cambió desde blanco/opaco, a translúcido y a prácticamente visualmente transparente, consistente con un desmenuzamiento mecánico de la celulosa a nivel microestructural. La reología del sistema cambió de un fluido a un sólido blando de tipo gel. La celulosa nanoestructurada resultante se separó a continuación del agente de hinchamiento mediante centrifugación, y el nivel superior de fase continua se eliminó mediante decantación. A continuación, el sistema se devolvió a su volumen original mediante la adición de una cantidad adecuada de agua desionizada y el sistema se mezcló completamente mediante agitación manual para dar como resultado la resuspensión de la celulosa. Se realizaron dos operaciones más de centrifugación, decantación y resuspensión, antes de la purificación adicional del sistema mediante diálisis contra agua desionizada durante 3 días (con una sustitución frecuente del dializado). A continuación, la celulosa se aisló en forma sólida mediante criodesecación. La morfología de la celulosa se caracterizó convenientemente mediante microscopía de barrido electrónico. En primer lugar, una película de poli(alcohol vinílico) [PVOH] se moldeó a partir de una solución acuosa al 10 % sobre un portaobjetos de microscopio de vidrio y se dejó secar en condiciones ambiente en una placa Petri tapada. Una pequeña alícuota de la suspensión de celulosa dializada (~1 microlitro) se dispensó a continuación sobre el PVOH y se dispersó en una capa fina con la punta de una micropipeta, antes de dejar secar. A continuación, se recortó un cuadrado pequeño (~3 mm x 3 mm) del PVOH de la película de polímero, y la muestra se colocó boca abajo en una pinza de un SEM cubierta con cinta conductora. La capa de PVOH se retiró a continuación mediante disolución en agua desionizada caliente y las partículas expuestas se revistieron mediante pulverización con oro antes de la obtención de la imagen. El microscopio reveló que los agregados policristalinos presentes en la CMC se habían desmenuzados mecánicamente en presencia del agente de hinchamiento en partículas independientes en forma de aguja con una relación de aspecto en el intervalo de ~15-25 (longitud 400-700 nm, anchura 20-50 nm), que tenían

una estructura poco agregada.

Ejemplo 2 - Procesamiento de pasta de celulosa en morfolina acuosa

5 Se trituró pasta de celulosa (92 % de α -celulosa, calidad viscosa/solución de Sappi Saiccor) en una trituradora de papel de oficina convencional (configuración cruzada). La pasta triturada (5,0 g) se suspendió a continuación en morfolina:agua (80:20 % en vol., 500 ml) y se dejó hincharse durante 2 horas. La suspensión de pasta hinchada se homogeneizó a continuación con un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax) y se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1. El análisis SEM realizado como anteriormente indicó que las fibras de pasta se habían
10 desmenuzadas en gran medida para dar una maraña de fibras de diámetro \sim 30 nm. En estas condiciones, la generación de un producto de nanocelulosa de este tipo necesitó aproximadamente 1500 kWh/t.

Ejemplo 3 - Procesamiento de celulosa microcristalina en una suspensión acuosa de tiocianato de calcio (Comparativo)

15 Se suspendió celulosa microcristalina (Avicel PH-101, 5.0 g) en una suspensión acuosa de tiocianato de calcio (45 % en peso, 500 ml) a 50 °C (correspondientes a las condiciones en que se consigue un hinchamiento como se ha descrito anteriormente en el presente documento) y el sistema se homogeneizó usando un mezclador de tipo rotor-estator. La suspensión de celulosa caliente se transfirió a continuación a la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidizer y se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1.

20 El análisis SEM realizado como anteriormente indicó el desmenuzamiento mecánico de la celulosa microcristalina en presencia del agente de hinchamiento para dar partículas independientes en forma de aguja con una longitud de 200-400 nm, aunque fuertemente agregada.

25

Ejemplo 4 - Procesamiento de pasta de celulosa en una suspensión acuosa de tiocianato de calcio (Comparativo)

30 Se suspendió pasta de celulosa (preparada como en el Ejemplo 2, 5,0 g) en una suspensión acuosa de tiocianato de calcio (45 % en peso, 500 ml) a 50 °C y se dejó hincharse durante 1 hora. La suspensión de pasta se homogeneizó a continuación mediante un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax) durante 10 minutos y la suspensión caliente se introdujo en la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidiser (Microfluidics Corp). A continuación, la suspensión de celulosa se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1. El análisis SEM indicó el desmenuzamiento mecánico de la pasta en estructuras muy fibriladas y enmarañadas que tenían un diámetro < 100 nm.

35

Ejemplo 5 - Procesamiento de celulosa microcristalina en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio (Comparativo)

40 Se suspendió celulosa microcristalina (Avicel PH-101, 5.0 g) en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio (27 % en peso, 500 ml) a 20 °C (correspondientes a las condiciones en que se consigue un hinchamiento como se ha descrito anteriormente en el presente documento) y el sistema se homogeneizó usando un mezclador de tipo rotor-estator. La suspensión de celulosa caliente se transfirió a continuación a la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidizer y se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1. El análisis SEM realizado como anteriormente indicó el desmenuzamiento mecánico de la celulosa microcristalina en presencia del agente de hinchamiento para dar partículas independientes en forma de aguja con una longitud de 200-400 nm, aunque fuertemente agregada.

45

Ejemplo 6 - Procesamiento de pasta de celulosa en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio (Comparativo)

50 Se suspendió pasta de celulosa (preparada como en el Ejemplo 2, 5,0 g) en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio (27 % en peso, 500 ml) a 20 °C y se dejó hincharse durante 30 minutos. La suspensión de pasta se homogeneizó a continuación mediante un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax) durante 10 minutos y la suspensión se introdujo en la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidiser (Microfluidics Corp). A continuación, la suspensión de celulosa se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1. El análisis SEM
55 indicó el desmenuzamiento mecánico de la pasta en estructuras muy fibriladas y enmarañadas que tenían un diámetro < 100 nm.

55

Ejemplo 7 - Procesamiento de celulosa microcristalina en una suspensión acuosa de N-óxido de N-metilmorfolina (Comparativo)

60

65 Se suspendió celulosa microcristalina (Avicel PH-101, 5,0 g) en una suspensión acuosa de N-óxido de N-metilmorfolina [NMMO] (78 % en peso, 500 ml -preparada mezclando cantidades adecuadas de NMMO monohidrato y agua) a 85 °C (correspondiente a las condiciones en que se consigue el hinchamiento como se ha descrito anteriormente en el presente documento) y el sistema se homogeneizó usando un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax). La suspensión de celulosa se transfirió a continuación a la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidizer (Microfluidics Corp) y se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1. El análisis SEM

realizado como anteriormente indicó el desmenuzamiento mecánico de la celulosa microcristalina en presencia del agente de hinchamiento para dar partículas independientes en forma de aguja con una longitud de 200-400 nm, anchura 20-50 nm, que tenían una estructura poco agregada.

5 Ejemplo 8 - Procesamiento de pasta de celulosa en una suspensión acuosa de N-óxido de N-metilmorfolina (Comparativo)

10 Se suspendió pasta de celulosa (preparada como en el Ejemplo 2, 5,0 g) en una suspensión acuosa de N-óxido de N-metilmorfolina (78 % en peso, 500 ml - preparada mezclando cantidades adecuadas de NMMO monohidrato y agua desionizada) a 85 °C y se dejó hinchar durante 1 hora. La suspensión de pasta se homogeneizó a continuación mediante un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax) durante 10 minutos y la suspensión caliente se introdujo en la tolva de alimentación de un equipo M110-EH Microfluidiser (Microfluidics Corp). A continuación, la suspensión de celulosa se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1.

15 El análisis SEM indicó el desmenuzamiento mecánico de la pasta en estructuras muy fibriladas y enmarañadas que tenían un diámetro < 100 nm.

Ejemplo 9 - Procesamiento de fibra de celulosa en morfolina acuosa

20 Se troceó fibra textil técnica de celulosa obtenida de Cordenka GmbH bajo el nombre comercial de Cordenka 700 (Super 3) en longitudes de aproximadamente 3 mm y a continuación se suspendió en morfolina:agua (80:20 % en vol., 500 ml) y se dejó hincharse durante 2 horas. La suspensión de fibra hinchada se homogeneizó a continuación con un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax) y se procesó, se purificó y se secó como en el Ejemplo 1. El análisis SEM realizado como anteriormente indicó que las fibras se habían desmenuzadas en gran medida para dar una maraña de fibras de diámetro ~30 nm. En estas condiciones, la generación de dicho producto de nanocelulosa que tiene sustancialmente un 90 % ≤30 nm requirió un aporte de energía normalmente < 500 kWh/t.

Ejemplo 10 = Procesamiento de pasta de celulosa en piridina acuosa

30 Se trituró pasta de celulosa (92 % de α-celulosa, calidad viscosa/solución de Sappi Saiccor) en una trituradora de papel de oficina convencional (configuración cruzada). La pasta triturada (5,0 g) se suspendió a continuación en piperidina:agua (90:10 % en vol., 500 ml) y se dejó hincharse durante 30 minutos.

35 La suspensión de fibra hinchada se homogeneizó usando un mezclador de tipo rotor-estator (UltraTurrax) a 4000 rpm durante 10 minutos a temperatura ambiente y a continuación se procesaron adicionalmente, se purificó y se secó como se ha descrito en el Ejemplo 1.

40 El análisis SEM realizado como anteriormente indicó que las fibras se habían desmenuzadas en gran medida para dar una maraña de fibras de diámetro ~3-30 nm. En estas condiciones, la generación de un producto de nanocelulosa del 80 % necesitó aproximadamente 1600 kWh/t.

REIVINDICACIONES

1. Método de baja energía para preparar un material de nanocelulosa no derivatizada que comprende (a) tratar un material celulósico con un agente de hinchamiento para obtener material celulósico hinchado, (b) someter dicho material celulósico hinchado a un proceso eficaz de dilaceración mecánica, tal como fuerzas de alta cizalla, homogeneización de alta presión, microfluidización, fuerzas de rozamiento altas, y combinaciones de los mismos, y (c) aislar el material de nanocelulosa, en donde el agente de hinchamiento es un agente de hinchamiento que rompe solamente las regiones intercristalinas, y en donde el material celulósico está **caracterizado por** un índice de hinchamiento entre 1,5 y 3 en dicho agente de hinchamiento, y además por que el agente de hinchamiento es una solución acuosa de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas que comprenden del 70 al 99 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, respectivamente.
2. Método de baja energía de acuerdo con la reivindicación 1 en el que las soluciones acuosas de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas comprenden del 70 al 95 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, respectivamente.
3. Método de baja energía de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que las soluciones acuosas de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas comprenden del 80 al 90 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas.
4. Método de baja energía de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la etapa (c) incluye la eliminación o la neutralización del agente de hinchamiento.
5. Uso de una solución acuosa de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas que comprenden del 70 al 99 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, preferentemente del 70 al 95 % (en volumen) de morfolina, piperidina o mezclas de las mismas, como agente de hinchamiento en un método de baja energía para preparar un material de nanocelulosa no derivatizada de acuerdo con la reivindicación 1.

Figura 1

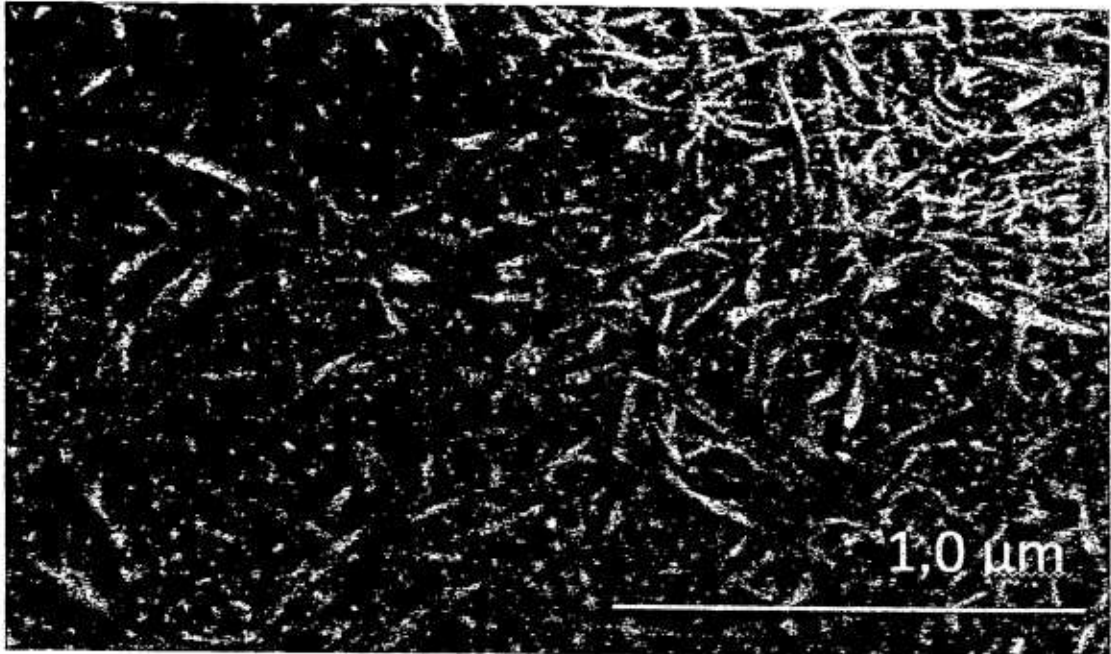
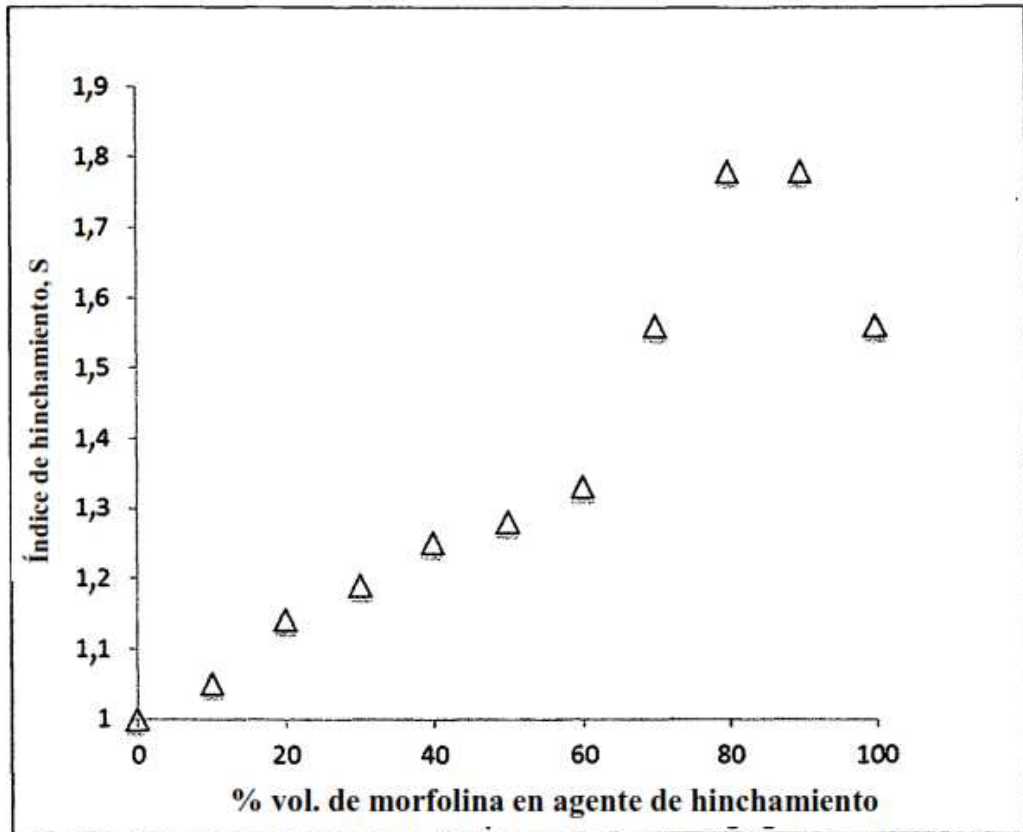


Figura 2

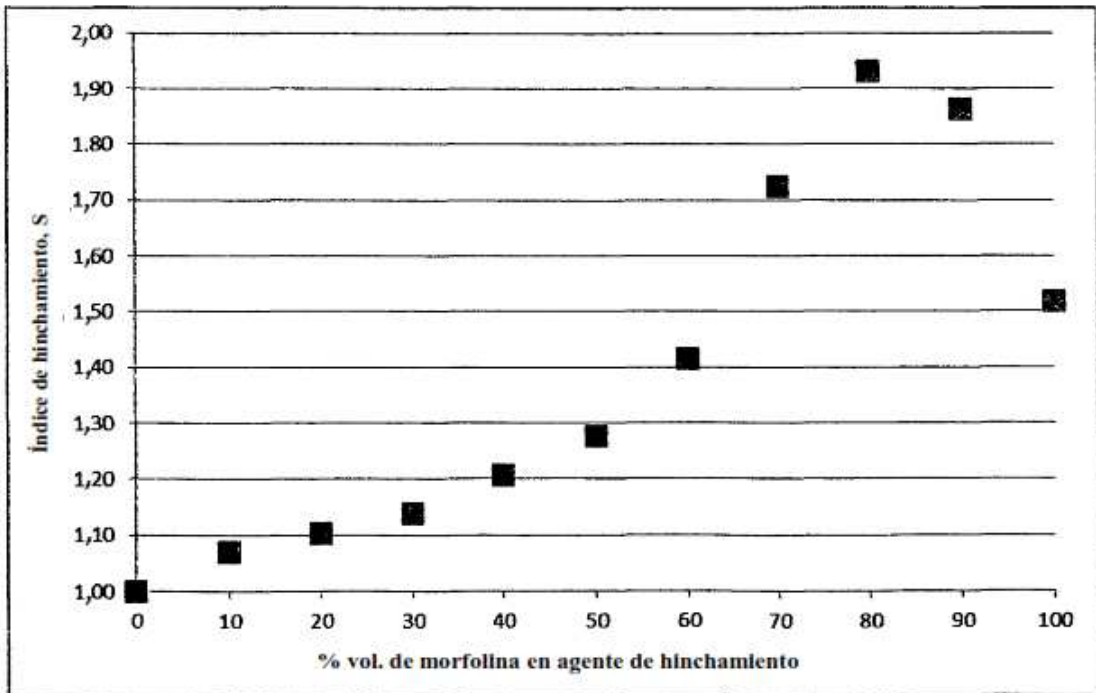
(A)



(B)



(C)



(D)

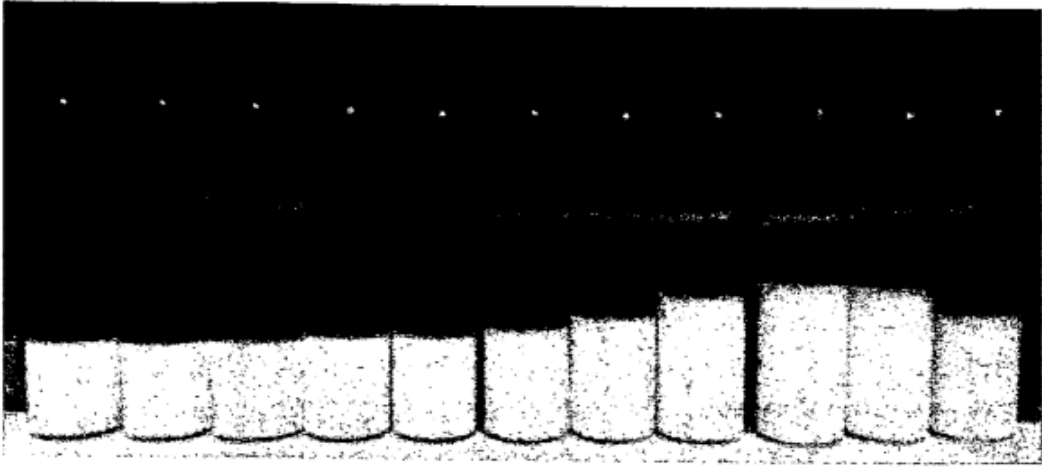
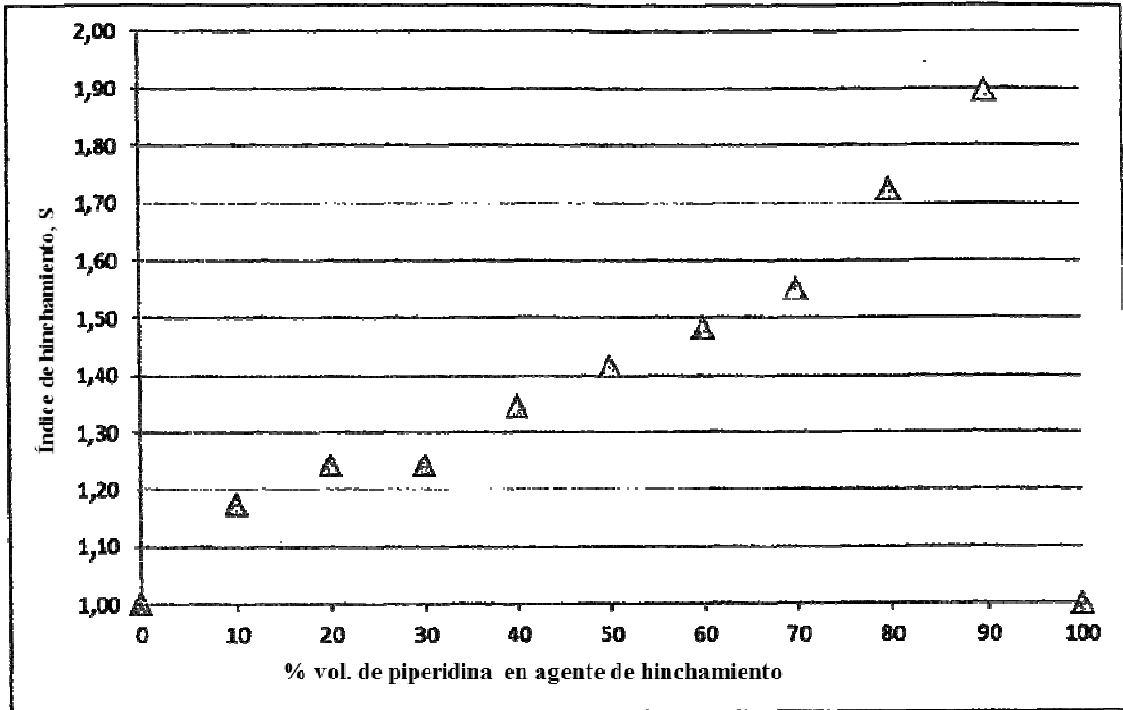


Figura 3

(A)



(B)

