

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2013/079760 A1

(43) Fecha de publicación internacional
6 de junio de 2013 (06.06.2013)

WIPO | PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
B82B 3/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070842
- (22) Fecha de presentación internacional:
30 de noviembre de 2012 (30.11.2012)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201131951
1 de diciembre de 2011 (01.12.2011) ES
- (71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];
Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores: **LAGARON CABELLO, José María**; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Avenida Agustín Escardino, 7, E-46980 Paterna, Valencia (ES). **MARTÍNEZ SANZ, Marta**; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Avenida Agustín Escardino, 7, E-46980 Paterna, Valencia (ES). **LÓPEZ RUBIO, Amparo**; Instituto de Agroquímica y
- (74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING COMPOSITE MATERIALS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

(57) Abstract: The present invention relates to a method for obtaining a composite material using the melt mixing technique, said material comprising a polymer matrix and a biopolymer nano-reinforcement or reinforcement which has been previously dispersed in the same plastic matrix or another matrix by means of different methods for solidification from the liquid state.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto obtenido mediante la técnica de mezclado en fundido que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo biopolimérico, el cual ha sido dispersado previamente en la misma matriz plástica o en otra mediante diferentes métodos de solidificación a partir del estado líquido.

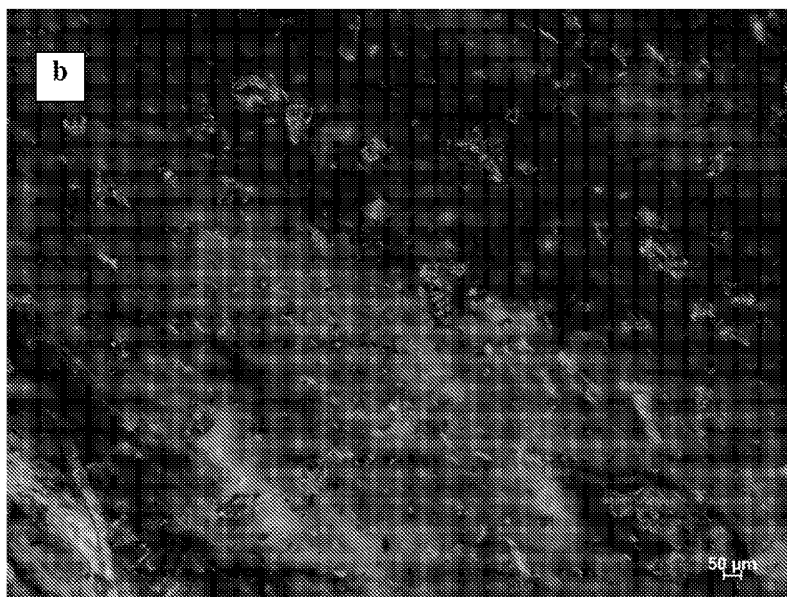


Fig. 1b

WO 2013/079760 A1



RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto obtenido mediante la técnica de mezclado en fundido que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo biopolimérico, el cual ha sido dispersado previamente en la misma matriz plástica o en otra mediante diferentes métodos de solidificación a partir del estado líquido.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

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

entrecruzamiento del refuerzo con la matriz y el procesado por mezclado en fundido.

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

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

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

En el artículo de Martínez-Sanz et al. *Cellulose*, **2011**, 18, 335-347, se describe un procedimiento para la incorporación de nanofibras de celulosa en fibras electroestiradas de EVOH. El procedimiento utilizado en este documento para la obtención de las fibras de EVOH reforzadas comprende: i) dispersar los nanorefuerzos de celulosa en un solvente, ii) adición del polímero a la dispersión, iii) someter la solución obtenida a electroestirado para obtener las fibras de EVOH descritas. Los resultados muestran que se obtiene una mejor dispersión de los nanorefuerzos de

celulosa bacteriana en el polímero cuando los mencionados nanorefuerzos se han obtenido por centrifugación en lugar de liofilización.

De igual modo, en el artículo de Olsson et al. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4201-4209, se describe un procedimiento para la obtención de fibras de poli(metil metacrilato) (PMMA) reforzadas con microfibrillas de celulosa bacteriana. El procedimiento descrito en este documento del estado de la técnica comprende obtener microfibrillas de celulosa en DMF/THF, añadir PMMA y someter la solución a electroesprayado. Dicho procedimiento permite incorporar contenidos de celulosa de hasta 20 % en peso con un elevado grado de dispersión de las microfibrillas de celulosa. Ambos procedimientos describen el proceso de obtención de tejidos de fibras electroestiradas, pero no permiten resolver el problema de aglomeración de las nanofibras de celulosa cuando éstas se someten a un procedimiento más enfocado a la producción industrial de películas plásticas como es el mezclado en fundido.

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

En la patente *US2008/108772* se describe un método para la producción de nanocompuestos con matriz de PLA y celulosa microcristalina (MCC) como material de refuerzo mediante mezclado en fundido. El material de refuerzo se sometió a un tratamiento con N,N-dimetilacetamida (DMAc) y cloruro de Litio (LiCl) para separar parcialmente las nanofibras de celulosa. La suspensión de nanofibras se mezcló con la matriz polimérica en una extrusora mediante la técnica de mezclado en fundido. Se observó que el tratamiento con DMAc/LiCl causa la degradación de los nanocompuestos a altas temperaturas. Además, la dispersión de las

nanofibras no es completa y por tanto, no se observó una mejora considerable en las propiedades mecánicas.

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

La patente *US2008/108772* describe un método para la producción de un material polimérico reforzado mediante mezclado de una dispersión que contiene un plastificante y nanofibras de celulosa y una matriz polimérica. El procedimiento comprende: i) proporcionar una matriz polimérica basada en carbono, en particular butirato acetato de celulosa (CAB), ii) proporcionar una dispersión que comprende al menos una pluralidad de nanorefuerzos de celulosa y un material plástico líquido para plastificar la matriz basada en carbono, iii) mezclar la matriz polimérica basada en carbono con la dispersión de nanorefuerzos y el plastificante líquido, iv) homogenizar la mezcla, y v) extrusionar la mezcla. En este documento se menciona una mejora en las propiedades mecánicas de la matriz al incorporar las nanofibras, sin embargo, no se presentan imágenes en las cuales se aprecie la mejora en la dispersión del nanorefuerzo ni se hace ninguna mención a las propiedades de barrera del material obtenido.

Otros ejemplos de obtención de nanocompuestos mediante mezclado en fundido son las patentes *JP2009/045804*, *WO2010/009306* y *MX2008/010575*.

La solicitud de patente *CN101630539-A* describe un método para la obtención de un compuesto polimérico conductor anisotrópico incorporando nanotubos de carbono. En el proceso descrito se disuelven los nanotubos de carbono junto con una matriz polimérica de

policarbonato y se precipita el material mediante la adición de etanol. El siguiente paso es el mezclado en fundido de dicho material con una matriz de polietileno. Mediante la etapa de precipitación se busca obtener un material en el cual los nanotubos se encuentran orientados. La orientación de los nanotubos permite que, al incorporar este material en la matriz de polietileno, se consigan propiedades eléctricas anisotrópicas. En esta solicitud de patente no se menciona que el procedimiento descrito mejore la dispersión del nanoaditivo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y disperso en ella un refuerzo, preferiblemente un refuerzo biopolimérico. El procedimiento de la invención pretende resolver el problema de la difícil dispersión de refuerzos y especialmente de nanorefuerzos en matrices poliméricas por técnicas de mezclado en fundido ampliamente usadas en la industria del procesado de plásticos, y es especialmente apto para aditivos termosensibles.

La presente invención comprende la obtención de nuevos materiales plásticos reforzados con partículas biopoliméricas (con las tres dimensiones por encima de los 100 nm) o nanopartículas biopoliméricas (al menos una de sus dimensiones igual o inferior a 100 nm), preferiblemente con fibras (con sección por encima de los 100 nm) o con nanofibras (con sección igual o inferior a 100 nm) de celulosa, y aún más preferiblemente de celulosa de origen microbiano con o sin modificación genética, que proporcionan propiedades físicas mejoradas, fundamentalmente de barrera y mecánicas, y carácter renovable y/o biodegradable a los materiales compuestos que se obtienen mediante técnicas de mezclado en fundido. La dispersión de tales nanopartículas derivadas de biomasa (definición de biopolimérica) se realiza típicamente mediante la incorporación, previa al mezclado con la matriz polimérica, de

dichas nanopartículas en el mismo u otro polímero mediante procesos de co-precipitación desde el estado líquido de la suspensión o de la disolución o por cualquier método de secado desde el estado líquido de la suspensión o de la disolución.

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

10 (a) mezclado del refuerzo o nanorefuerzo con una matriz polimérica en estado líquido para obtener una dispersión,

(b) solidificación de la dispersión obtenida en (a), y

(c) mezclado en fundido de la mezcla solidificada obtenida en la etapa (b) con una matriz polimérica igual o distinta de la empleada en la etapa (a) por cualquier método de procesamiento de plásticos.

15 Por “refuerzo” en la presente invención se entiende partículas de un compuesto o sustancia que posee la capacidad de mejorar determinadas propiedades físicas de un material.

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

En una realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza porque el material compuesto que se obtiene es un nanocompuesto que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo.

25 Adicionalmente, por “solidificación” en la presente invención se entiende cualquier proceso que resulte en la obtención de una mezcla sólida que comprenda la matriz polimérica y el refuerzo o nanorefuerzo disperso en la concentración deseada. Estos procesos pueden ser, por ejemplo,

evaporación, centrifugación, filtroprensado, enfriamiento o adición de un agente precipitante.

5 En otra realización preferida, la etapa (b) de solidificación comprendida en el procedimiento de la invención puede tener lugar por cualquier método de evaporación conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, calefacción, atomización, turbosecado, filtroprensado, liofilización, electroestirado/electrosprayado, estirado por soplado/estirado por sprayado u otros. Preferiblemente, la etapa (b) de solidificación puede tener lugar mediante atomización.

10 En otra realización preferida, la etapa (b) de solidificación comprendida en el procedimiento de la invención se puede realizar mediante la adición de líquidos fríos tales como agua, alcoholes, mezclas de agua/alcohol o nitrógeno líquido, de sólidos tales como hielo, o de gases u otros materiales con poder refrigerante para conseguir una refrigeración
15 extrema.

Preferiblemente, la etapa (b) de solidificación comprendida en el procedimiento de obtención de la dispersión que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo tal como se describe en esta solicitud de patente, se puede realizar mediante adición de hielo,
20 nitrógeno líquido u otro material con poder refrigerante para conseguir una refrigeración extrema, siendo especialmente preferible que la solidificación tenga lugar por adición de nitrógeno líquido.

En otra realización preferida, la etapa (b) de solidificación comprendida en el procedimiento de la invención se puede realizar mediante
25 electroestirado, electroesprayado, estirado por soplado o esprayado por soplado.

Las técnicas de electroestirado o electroesprayado son un método que usa una carga eléctrica para la formación (normalmente a escala micro, submicro o nano) de estructuras de morfología controlada en estado

sólido a partir de una disolución polimérica o de un polímero fundido. Uno de los principales atractivos de estas técnicas es que es un proceso no invasivo, que permite trabajar con una gran variedad de polímeros obteniendo estructuras electroestiradas de un modo sencillo y reproducible, y que no requiere del empleo de química de coagulación o altas temperaturas para producir dichas estructuras electroestiradas.

También se pueden aplicar el estirado por soplado (blow spinning en inglés) y el esprayado por soplado (blow spraying en inglés). Estas técnicas utilizan un fluido para la generación de fibras y partículas de tamaño micro, submicro o nanométrico. Normalmente este fluido es un gas a alta velocidad y presión.

Durante la etapa (b) de solidificación se pretende retener la gran dispersión del refuerzo o nanorefuerzo existente en la mezcla obtenida en la etapa (a) dentro del material que va a ser empleado como matriz polimérica durante la siguiente etapa de mezclado en fundido o dentro de otro material mezclable con la matriz polimérica usada para la siguiente etapa de mezclado en fundido.

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa adicional (b1) de secado de la mezcla solidificada obtenida en la etapa (b) para completar la eliminación de sustancias volátiles. Esta etapa de secado puede tener lugar entre 40 y 200°C, más preferiblemente entre 40 y 100°C, opcionalmente con aplicación de vacío, durante el tiempo necesario.

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención puede comprender otra etapa adicional (b2) de molienda, triturado, tamizado o de control de la granulometría de la mezcla solidificada obtenida tras la etapa (b) del procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente, o de la etapa adicional (b1) de secado descrita en el párrafo anterior.

En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo tal como se describe en esta solicitud de patente, se puede caracterizar porque la etapa (a) de mezclado de una matriz polimérica en estado líquido y el refuerzo o nanorefuerzo tiene lugar mediante agitación, homogenización y/o ultrasonidos en presencia de un disolvente.

En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo tal como se describe en esta solicitud de patente, se caracteriza porque el procedimiento comprende la siguiente etapa previa adicional:

(a-1) dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en un disolvente mediante agitación, homogeneización y/o ultrasonidos.

El objetivo de esta etapa previa adicional es dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en el disolvente elegido antes de mezclarlo con la matriz polimérica líquida en la etapa (a) del procedimiento de la invención. La agitación puede ser vigorosa para favorecer la dispersión del refuerzo o nanorefuerzo. La homogenización puede tener lugar en un homogeneizador de alta cizalla, por ejemplo, del tipo ultraturrax.

En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo tal como se describe en esta solicitud de patente, se caracteriza porque la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) puede ser polar.

En otra realización preferida adicional, cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) es polar, el procedimiento de la invención se caracteriza porque el disolvente utilizado para dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en las etapas (a) o (a-1) según se describe en los párrafos anteriores puede ser un disolvente polar. En una realización aún más

preferida, este disolvente polar se puede seleccionar del grupo que consiste en un alcohol, agua y una mezcla de alcohol/agua. Preferiblemente, el disolvente utilizado en cualquiera de las etapas (a) o (a-1) es agua, isopropanol o una mezcla de isopropanol/agua.

- 5 En otra realización preferida adicional, el procedimiento de la presente invención se caracteriza porque la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) se selecciona del grupo de polímeros polares que consiste en poliacrilatos, polivinil alcohol (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), siliconas, derivados de biomasa, proteínas, polisacáridos
- 10 y cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención adicionalmente comprende mezclar el refuerzo o nanorefuerzo en un disolvente polar tal como se describe en el párrafo anterior, en presencia o no de una matriz polimérica en estado líquido del listado anterior, mediante agitación, homogeneización y/o ultrasonidos.
- 15 En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo tal como se describe en esta solicitud de patente, se caracteriza porque la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) puede ser apolar.
- 20 En otra realización preferida adicional, cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) es apolar, el procedimiento de la invención puede comprender un pre-tratamiento de compatibilización previo a la etapa (a) o (a-1), este pre-tratamiento comprende las etapas:

- 25 (a-2) dispersión del refuerzo o nanorefuerzo en un disolvente polar con o sin agitación, homogeneización y/o ultrasonidos,
- (a-3) eliminación del disolvente polar, y
- (a-4) adición de un disolvente orgánico apolar.

En una realización aún más preferida, el disolvente polar utilizado en la etapa (a-2) del pre-tratamiento de compatibilización tal como se describe en esta solicitud de patente se puede seleccionar del grupo que consiste en un alcohol, agua y una mezcla de alcohol/agua. Preferiblemente, el disolvente de la etapa (a) es agua, isopropanol o una mezcla de isopropanol/agua.

En otra realización aún más preferida, el disolvente orgánico apolar adicionado en la etapa (a-4) del procedimiento de la invención se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido acético, cloroformo, acetona, acetonitrilo, benceno, bromobenceno, clorobenceno, diclorometano, 1,4-dioxano, piridina, tricloroetileno, trietil amina, ácido trifluoroacético, hexafluoro propanol, trifluoroetanol, tetrahidrofurano, N,N-dimetil formamida, dimetilsulfoxido, etil éter, ciclohexano, etanol, metanol, metil *t*-butil éter, 1-propanol, 2-propanol, tolueno, xileno, 1-butanol, 2-butanol, N,N-dimetilacetamida y una mezcla de éstos.

Preferiblemente, cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) es apolar, el procedimiento de la invención se caracteriza porque el disolvente utilizado para dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en las etapas (a) o (a-1) tal como se describe en esta solicitud de patente, es el mismo disolvente apolar adicionado en la etapa (a-4) del pre-tratamiento de compatibilización tal como se ha descrito anteriormente.

Este intercambio de disolvente se puede llevar a cabo por cualquier método conocido por cualquier experto de la materia empleado para este fin, como puede ser la centrifugación seguida de eliminación del disolvente polar por decantación o extracción y posterior redispersión de los refuerzos en un disolvente apolar. Esta etapa adicional tiene por objetivo el obtener una dispersión del refuerzo o nanorefuerzo en un medio apolar con el fin de compatibilizar la dispersión obtenida con la matriz polimérica no soluble en medios polares.

En una realización aún más preferida, la eliminación del disolvente polar de la etapa (a-3) se puede realizar por un método seleccionado del grupo que consiste en decantación, extracción, centrifugación y una cualquiera de sus combinaciones.

- 5 En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención se caracteriza porque en la etapa (a) de mezclado, la matriz polimérica en estado líquido se puede seleccionar del grupo de polímeros apolares que consiste en poliolefinas, poliacrilatos, poliamidas, poliimidias, poliésteres, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas,
10 resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, cauchos y gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, poliacrilonitrilos, polivinil difloruro (PVDF), acetato de polivinilo (PVA), policloruro de vinilo (PVC),
15 cloruro de polivinildieno (PVDC), biopoliésteres, lípidos, derivados de biomasa y cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) es un biopoliéster, éste se puede seleccionar del grupo que consiste en polilactatos, ácido poliláctico, polihidroxicanoatos, policaprolactonas, poliadipatos y
20 cualquiera de sus combinaciones.

- En una realización aún más preferida, el procedimiento de la presente invención adicionalmente comprende mezclar el refuerzo o nanorefuerzo en un disolvente apolar mediante agitación, homogeneización y/o ultrasonidos tal como se describe en esta solicitud de patente. En una
25 realización aún más preferida, el procedimiento de la presente invención adicionalmente comprende el pre-tratamiento de compatibilización tal como se describe en esta solicitud de patente, para sustituir el disolvente polar en el que se disuelve el refuerzo o nanorefuerzo por un disolvente apolar compatible con la matriz polimérica seleccionada del listado
30 anterior.

En otra realización preferida adicional, el procedimiento de la invención se caracteriza porque en la etapa (a) de mezclado, el porcentaje de la matriz polimérica en la mezcla es de entre un 0,1% y un 95% en peso respecto al volumen total de la mezcla en la etapa (a).

5 Preferiblemente, cuando la matriz polimérica se selecciona entre el grupo de polímeros polares y apolares mencionados de forma específica en esta solicitud de patente, el porcentaje de la matriz polimérica en la mezcla es de entre un 0,1% y un 95% en peso respecto al volumen total de la mezcla en la etapa (a).

10 En otra realización preferida, el procedimiento de la invención tal como se describe en esta solicitud de patente se caracteriza porque en la etapa (a) de mezclado, el porcentaje en peso del refuerzo o nanorefuerzo respecto a la matriz polimérica en estado líquido es de entre un 0,01% hasta un 99% peso/peso. En una realización más preferida dicho porcentaje en
15 peso del refuerzo o nanorefuerzo respecto a la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) del procedimiento es de entre el 0,1 y el 60% peso/peso.

En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o
20 nanorefuerzo tal como se describe en esta solicitud de patente se caracteriza porque el refuerzo puede ser un biopolímero con partículas en cualquier forma o tamaño, obtenido por cualquier método de conformado tal como el procesado mecánico con cuchillas o hidráulico con caminos sinuosos, atomización, liofilización, tratamientos químicos o enzimáticos,
25 electroestirado/sprayado, estirado por soplado/estirado por sprayado, molino de bolas (ball milling), etc.

En una realización aún más preferida, el procedimiento de la invención comprende la obtención de un material compuesto que comprende un refuerzo o nanorefuerzo que son partículas con una estructura que se

selecciona del grupo que consiste en esférica, fibrilar, tubular, laminar y cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente, el material compuesto es un nanocompuesto que comprende un nanorefuerzo y éste son partículas que tienen una nanoestructura seleccionada del grupo que consiste en esférica, fibrilar, tubular, laminar y cualquiera de sus combinaciones.

En una realización aún más preferida, el procedimiento de la invención comprende la obtención de un material compuesto que comprende un refuerzo o nanorefuerzo que son partículas de celulosa con estructura de fibras o nanofibras, dicha celulosa puede ser de origen vegetal o bacteriano. En una realización aún más preferida, este refuerzo o nanorefuerzo es de celulosa de origen microbiano con o sin modificación genética.

En una realización especialmente preferida, cuando el refuerzo o nanorefuerzo son fibras o nanofibras de celulosa, el procedimiento de la invención además puede comprender una etapa de tratamiento ácido del refuerzo celulósico previo a la etapa (a) para la obtención de micro, submicro o nanorefuerzos con tamaño reducido y controlado. Este tratamiento ácido puede ser por hidrólisis ácida, ya que favorece la reducción de tamaño del refuerzo, que puede ir seguida de una neutralización química. Tras varios ciclos de centrifugación y lavado se obtiene una suspensión del refuerzo, que en su caso más extremo es de nanofibras, en medio polar. Adicionalmente, se puede aplicar el pretratamiento de compatibilización descrito en esta solicitud de patente para obtener las nanofibras dispersas en un medio apolar. Las nanofibras pueden emplearse en forma de suspensiones polares o apolares o, por secado de las mismas, típicamente mediante liofilización, se puede obtener un polvo de nanofibras. Si el material está en polvo, con posterioridad, se puede preparar una dispersión del refuerzo en un disolvente que será preferiblemente polar cuando la matriz polimérica en

estado líquido de la etapa (a) sea polar, y preferiblemente apolar cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) sea apolar.

La etapa de mezclado en fundido (c) del procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención se desarrollará típicamente por técnicas de extrusión bien con mono o doble husillo, seguida de un proceso de granceado bien para obtener un "masterbatch" (enriquecido en el refuerzo) o para obtener la concentración final deseada (compound) de refuerzo como se ha dicho con anterioridad.

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

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un material compuesto obtenido por el procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente. Este material compuesto posee propiedades físicas mejoradas otorgadas por la excelente dispersión del refuerzo o nanorefuerzo en la matriz polimérica. La elevada dispersión del material compuesto obtenido por el procedimiento de la invención proporciona una mejora considerable en sus propiedades mecánicas, así como una reducción significativa de la permeabilidad al agua del material compuesto.

En una realización preferida, el material compuesto tal como se describe en la presente solicitud de patente se caracteriza porque es un nanocompuesto que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo.

Preferiblemente, el material compuesto de la invención comprende una matriz polimérica y nanofibras de celulosa.

En otra realización aún más preferida, el material compuesto de la presente invención se caracteriza porque comprende entre 0,05 y 80% de nanofibras de celulosa dispersas en una matriz polimérica. Más
5 preferiblemente contiene entre 0,05 y 15% de nanofibras de celulosa y aun más preferiblemente contiene entre 0,1 y un 5% de nanofibras de celulosa.

A modo de ejemplo, en la imagen superior de la Figura 1 se observa
10 cómo las nanofibras de celulosa se encuentran aglomeradas en el caso de añadirlas en forma de material liofilizado, mientras que en el caso de incorporar dichas nanofibras en forma de estructuras solidificadas, tal y como se observa en la imagen inferior, el nanorefuerzo se encuentra altamente disperso. Por tanto, se deduce que la dispersión de las
15 nanofibras mejora considerablemente en el caso de incorporarlas mediante un procedimiento de solidificación, traduciéndose en una mejora considerable en las propiedades mecánicas y una reducción de la permeabilidad al agua del material.

En un tercer aspecto, la presente invención también proporciona un
20 método de obtención de un objeto plástico, caracterizado porque comprende las etapas de:

- (a') obtener un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo altamente disperso por un procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente; y
- 25 (b') procesar el material compuesto obtenido en la etapa (a') por una técnica de procesado de plásticos para obtener un objeto plástico. Ésta puede ser cualquier técnica adecuada para obtener granza, lámina o cualquier otro tipo de objeto plástico.

Preferiblemente, la técnica de procesado de plásticos utilizada en la etapa (b') del método de obtención de un objeto plástico de la invención se selecciona del grupo que consiste en inyección, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado, moldeo rotacional, hilado, fundición, extrusión-soplado, deposición de film, extrusión con multiplicidad de láminas, calandrado, pultrusión, laminación y una combinación de éstas.

En una realización aún más preferida, la técnica de procesado de plásticos se selecciona del grupo que consiste en inyección, extrusión y soplado.

En una realización preferida adicional, el objeto plástico obtenido por el método de obtención de un objeto plástico descrito en los párrafos anteriores es una película polimérica.

Típicamente se realizará un proceso de extrusión seguido de pelletización para obtener granza. La granza puede ser un enriquecido o masterbatch que posteriormente habrá que diluir con el mismo u otro polímero para obtener un objeto plástico o puede contener el refuerzo en la concentración final y por tanto ser procesado directamente para obtener un objeto plástico. Preferiblemente, el objeto plástico es una película polimérica.

Alternativamente, tanto el procedimiento de obtención de un material compuesto, como el método de obtención de un objeto plástico, descritos en esta solicitud de patente pueden comprender una etapa alternativa (c') de procesado en fundido directo de la mezcla solidificada obtenida en la etapa (b) por cualquier método de procesado de plásticos conocido en la técnica.

En un cuarto aspecto, la presente invención también se refiere a un nuevo objeto plástico, preferiblemente una película polimérica, reforzado con partículas derivadas de biomasa, preferiblemente con fibras y nanofibras

de celulosa, que proporcionan propiedades físicas mejoradas y carácter renovable y/o biodegradable a matrices poliméricas que se obtienen mediante técnicas de mezclado en fundido según el procedimiento de la presente invención.

5 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al uso del material compuesto o del objeto plástico que lo comprende, tal como se describen en esta solicitud de patente, en la industria de automoción, aeronáutica, plástica textil, papel y cartón, juguetes, calzado, envases, construcción, electrónica, farmacéuticas o biomédicas. Y en general para todas las
10 aplicaciones de los plásticos y bioplásticos que requieran de propiedades mejoradas o de reducción en el consumo de la matriz plástica, ya que se consiguen propiedades físicas (mecánicas, térmicas, y de barrera) y químicas (resistencia a disolventes) mejoradas con carácter biodegradable, compostable y renovable de interés en las aplicaciones
15 mencionadas anteriormente.

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

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Resultados comparativos de microscopia óptica con luz polarizada de películas poliméricas de EVOH-nanofibras de celulosa obtenidos por
25 termocompresión de materiales compuestos de EVOH incorporando un 2% en peso de nanofibras de celulosa bacteriana mediante mezclado en fundido de la matriz polimérica con nanofibras liofilizadas (Figura 1a); mediante la incorporación de nanofibras parcialmente hidratadas a través
30 del método de solidificación descrito en el ejemplo 1 y posterior mezclado

en fundido con la matriz polimérica (Figura 1b); y mediante la incorporación de nanofibras liofilizadas por precipitación y posterior mezclado en fundido (Figura 1c). Esta figura muestra la mejor dispersión de las nanofibras obtenida en EVOH utilizando el método de dispersión
5 propuesto. Incluso cuando las nanofibras han sido previamente sometidas a un tratamiento de liofilización, la pre-incorporación en la matriz por solidificación de la mezcla de matriz polimérica y nanorefuerzo permite obtener una mejor dispersión que el mezclado en fundido directo con la matriz de EVOH.

10 **Fig. 2.** Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de películas poliméricas de EVOH-nanofibras de celulosa obtenidos por termocompresión de materiales compuestos de EVOH incorporando un 1% (Figura 2a) y un 4% (Figura 2b) en peso de nanofibras de celulosa bacteriana mediante solidificación seguida de mezclado en fundido con la
15 matriz polimérica de EVOH tal como se describe en el ejemplo 2. En esta figura se observa que se mantiene una buena dispersión de las nanofibras de celulosa bacteriana al aumentar la concentración de las mismas en el film. La marca de escala corresponde a 500 nanómetros.

Fig. 3. Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la sección
20 de criofractura de películas poliméricas de EVOH-nanofibras de celulosa obtenidos por termocompresión de materiales compuestos de EVOH incorporando un 2% en peso de nanofibras de celulosa vegetal mediante mezclado en fundido de la matriz polimérica con nanofibras liofilizadas (Figura 3a); y de de EVOH incorporando un 2% en peso (Figura 3b) y un
25 3% en peso (Figura 3c) mediante la solidificación de una disolución de la matriz polimérica y las nanofibras y posterior mezclado en fundido con la matriz polimérica.

Fig. 4. Resultados comparativos de microscopia óptica con luz polarizada de películas poliméricas de PLA-nanofibras de celulosa obtenidos por
30 termocompresión de materiales compuestos de PLA incorporando un 2%

en peso de nanofibras de celulosa bacteriana mediante mezclado en fundido de la matriz polimérica con nanofibras liofilizadas (Figura 4a); y mediante la incorporación de nanofibras parcialmente hidratadas a través de la solidificación de una disolución de EVOH y nanofibras y posterior
5 mezclado en fundido con la matriz polimérica de PLA (Figura 1b). En esta figura se observa claramente como la dispersión de las nanofibras de celulosa bacteriana mejora notablemente al aplicar el método de pre-incorporación mediante solidificación con EVOH.

EJEMPLOS

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

Ejemplo 1.

Incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en EVOH32 por precipitación con nitrógeno líquido y posterior mezclado en fundido.

20 Una aplicación concreta de la invención se refiere a la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en una matriz polimérica de EVOH32 (copolímero de etileno y alcohol vinílico con un 32% mol de etileno) mediante disolución de ambos componentes y solidificación de dicha disolución con nitrógeno líquido, obteniendo así una mezcla de matriz
25 polimérica y nanorefuerzo en estado sólido. Posteriormente, dicha mezcla solidificada que contiene una concentración relativamente elevada de nanofibras de celulosa dispersas se somete a un proceso de mezclado en fundido junto con una cantidad adicional de la matriz polimérica de EVOH32. El material compuesto así obtenido se emplea para la

producción de películas poliméricas mediante moldeo por compresión desde el fundido.

En este caso, el nanorefuerzo consiste en nanofibras extraídas de celulosa bacteriana mediante un tratamiento con ácido sulfúrico. La
5 celulosa bacteriana, en una cantidad tal que el ratio celulosa/ácido sea de 7g/l, se sumerge en ácido sulfúrico de concentración 301 ml/l, aplicando una temperatura de 50°C con agitación continua. El tratamiento se aplica hasta obtener una disolución homogénea, así, el tiempo necesario para
10 obtener las nanofibras fue de 3 días. A continuación, la disolución obtenida se somete a cuatro ciclos de centrifugación a 12500 rpm, 15°C y 20 minutos, obteniendo un precipitado con un pH cercano a 2. Dicho precipitado se redispersa en agua y se neutraliza con NaOH hasta alcanzar un pH próximo a 7. La disolución se somete a un nuevo ciclo de
15 centrifugación, obteniendo las nanofibras de celulosa en forma de precipitado parcialmente hidratado. Las condiciones del tratamiento ácido previamente descritas permiten obtener estructuras de nanofibras con diámetros menores de 50 nm. Las nanofibras en forma de precipitado parcialmente hidratado también pueden someterse posteriormente a un
20 tratamiento de liofilización para eliminar completamente el agua. En este caso, las nanofibras forman agregados con secciones transversales menores de 800 nm.

En una primera etapa, se prepara la disolución de nanofibras y EVOH32 que posteriormente se solidificará con nitrógeno líquido. El disolvente
25 empleado es isopropanol/agua en una relación 70/30 (v/v). La concentración de EVOH32 es de un 5% en peso respecto al volumen del disolvente, mientras que la concentración de nanofibras de celulosa, es del 15% en peso respecto al peso de EVOH32. Las nanofibras se añaden en forma de precipitado parcialmente hidratado o liofilizadas y para
30 facilitar una buena dispersión de las mismas, se homogeneizan previamente en el volumen correspondiente de agua mediante el uso de un homogeneizador Ultra-turrax. En el caso de añadir las nanofibras en

forma de material liofilizado, se aplica además una etapa de dispersión mediante ultrasonidos tras la etapa de homogeneización. Posteriormente, la dispersión de nanofibras de celulosa bacteriana en agua se disuelve junto con el isopropanol y EVOH32, sometiendo a la mezcla a una temperatura de 100°C con agitación continua y reflujo.

Una vez obtenida la disolución, ésta se solidifica mediante la adición de nitrógeno líquido hasta la obtención de un material en estado sólido. Con el fin de garantizar la completa evaporación del disolvente, dicha mezcla solidificada se somete posteriormente a un proceso de secado en estufa a 60°C durante 24 horas. Por último, la mezcla solidificada seca se muele hasta obtenerlo en forma de polvo.

La siguiente etapa consiste en la mezcla del material solidificado que contiene las nanofibras de celulosa bacteriana dispersas con la matriz polimérica de EVOH32 mediante mezclado en fundido. Para ello, se introduce la cantidad deseada de EVOH32 en forma de granza en una mezcladora interna operando a 185°C y 100 rpm. Cuando la matriz polimérica se encuentra parcialmente fundida, se adiciona el material precipitado de EVOH32/nanofibras y se aplica un tiempo de mezclado de 3 minutos. La cantidad de EVOH en granza y precipitado de EVOH32/nanofibras será tal que la concentración de nanofibras de celulosa en el nanocompuestos final esté comprendida entre un 1% y un 4% en peso.

El último paso consiste en la formación de películas poliméricas mediante compresión desde el fundido a una temperatura de 180°C y posterior enfriamiento a temperatura ambiente a partir de la mezcla producida.

Las Figuras 1a, 1b y 1c demuestran cómo la dispersión de las nanofibras de celulosa bacteriana mejora notablemente al aplicar el método de pre-incorporación en EVOH por solidificación a partir de una disolución. Además, tal y como se demuestra en la Figura 2, es posible incorporar

concentraciones de hasta 4% en peso de nanofibras de celulosa con una buena dispersión del nanoaditivo.

Tal y como se muestra en la Tabla 1, la permeabilidad al agua se reduce al incorporar nanofibras de celulosa bacteriana altamente dispersas mediante el procedimiento de solidificación y posterior mezclado en fundido. En concreto, se observa una reducción máxima de en torno a un 54% al incorporar un 2% en peso de nanofibras de celulosa bacteriana en forma de material parcialmente hidratado. Hasta el momento no se conocían en el estado de la técnica nanocompuestos o películas poliméricas de EVOH32 y entre 1-4 % de nanofibras de celulosa bacteriana con las propiedades de barrera y las propiedades mecánicas características del producto obtenido por el procedimiento de la presente invención.

Por el contrario, en la misma tabla se muestra como al añadir nanofibras de celulosa liofilizadas, la mala dispersión obtenida se traduce en un incremento de la permeabilidad al agua del material con respecto al EVOH puro. Se demuestra además que la buena dispersión de las nanofibras viene determinada por el procedimiento de incorporación y no por el estado en el que se encuentran (parcialmente hidratadas o liofilizadas), ya que tras aplicar el procedimiento de la invención con nanofibras liofilizadas también se consigue una reducción de la permeabilidad al agua como consecuencia de una mejor dispersión.

En cuanto a las propiedades mecánicas de las películas poliméricas, tal y como se deduce de la Tabla 2, la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana da lugar a un incremento en el módulo de elasticidad y a una disminución en la elongación a rotura, indicando por tanto que se obtienen materiales más rígidos.

En el caso del mezclado en fundido directo con nanofibras de celulosa liofilizadas, se obtiene un incremento en el módulo de elasticidad de un 18% y una disminución de la elongación a rotura de un 94%. Al incorporar

las nanofibras en forma de material liofilizado, se favorece la creación de una fuerte red formada por puentes de hidrógeno entre las nanofibras y a la vez se limitan las interacciones entre matriz y refuerzo y por tanto, dando lugar a un material más rígido y frágil.

- 5 Como se observa en la tabla, al adicionar un 3% en peso de nanofibras de celulosa bacteriana por mezclado en fundido con una etapa de pre-incorporación mediante solidificación, se consigue un aumento del 36% en el módulo de elasticidad y del 22% en el esfuerzo de rotura y una
- 10 disminución en la elongación a rotura de un 62%. Así pues, este método de incorporación permite obtener un material más rígido pero con una ductilidad relativamente alta en comparación con el resto de nanocompuestos presentados en la tabla, ya que además de conseguir una buena dispersión del nanorrefuerzo, se favorecen las interacciones entre la matriz y el nanoaditivo.
- 15 Tabla 1: Permeabilidad al agua de los films de EVOH incorporando nanofibras de celulosa bacteriana medida en condiciones de 100% RH.

	PH ₂ O (Kg·m/s·m ² ·Pa)
Film de EVOH32	$7.0 \pm 0.4 e^{-15}$
Film de EVOH32 + 1% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	$5.9 \pm 0.0 e^{-15}$
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	$3.2 \pm 0.0 e^{-15}$
Film de EVOH32 + 3% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	$6.5 \pm 1.2 e^{-15}$
Film de EVOH32 + 4% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	$5.5 \pm 0.5 e^{-15}$

Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa bacteriana liofilizadas	$1.2 \pm 0.1 \text{ e}^{-14}$
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa bacteriana liofilizadas (solidificación)	$5.8 \pm 0.8 \text{ e}^{-15}$

Tabla 2: Propiedades mecánicas de los films de EVOH incorporando nanofibras de celulosa bacteriana: Módulo de elasticidad (E), esfuerzo de rotura y elongación a rotura (ϵ_b).

	E (GPa)	Esfuerzo de rotura (MPa)	ϵ_b (%)
Film de EVOH32	1.4 ± 0.2	52.0 ± 5.0	93.4 ± 56.5
Film de EVOH32 + 1% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	1.3 ± 0.1	49.8 ± 2.6	66.1 ± 46.3
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	1.5 ± 0.1	53.1 ± 3.2	11.3 ± 5.7
Film de EVOH32 + 3% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	1.9 ± 0.1	63.6 ± 1.3	34.8 ± 21.4
Film de EVOH32 + 4% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación)	1.5 ± 0.1	55.5 ± 3.8	13.5 ± 10.9
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa	1.6 ± 0.2	56.3 ± 10.6	5.5 ± 3.3

bacteriana liofilizadas			
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa bacteriana liofilizadas (solidificación)	2.5 ± 0.2	74.5 ± 4.8	5.5 ± 1.2

Ejemplo 2.

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

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

Tras la obtención de las nanofibras de celulosa vegetal a partir de
celulosa altamente purificada, de modo similar al expuesto en el ejemplo
anterior, se preparó una disolución de nanofibras y EVOH32, a partir de la
cual se obtiene mezcla solidificada que incorpora una cantidad
relativamente elevada de nanofibras de celulosa mediante solidificación
20 de la suspensión con nitrógeno líquido. El disolvente empleado es
isopropanol/agua en una relación 70/30 (v/v). La concentración de
EVOH32 es de un 5% en peso respecto al volumen del disolvente,
mientras que la concentración de nanofibras de celulosa vegetal es del

15% en peso respecto al peso de EVOH32. En este caso las nanofibras se añadieron en forma de polvo liofilizado, que previamente se homogeneizó y dispersó en el volumen de agua empleado en la disolución mediante la aplicación de ultra-turrax y ultrasonidos. 5 Posteriormente, la dispersión de nanofibras de celulosa vegetal en agua se disuelve junto con el isopropanol y EVOH32, sometiendo a la mezcla a una temperatura de 100°C con agitación continua y reflujo.

Una vez obtenida la disolución, ésta se solidifica mediante la adición de nitrógeno líquido y la mezcla solidificada obtenida se somete 10 posteriormente a un proceso de secado en estufa a 60°C durante 24 horas para eliminar por completo el disolvente. Por último, la mezcla solidificada se muele hasta obtenerlo en forma de polvo.

La siguiente etapa consiste en la mezcla del material solidificado que contiene las nanofibras de celulosa vegetal dispersas con la matriz 15 polimérica de EVOH32 mediante mezclado en fundido. Para ello, se introduce la cantidad deseada de EVOH32 en forma de granza en una mezcladora interna operando a 185°C y 100 rpm. Cuando la matriz polimérica se encuentra parcialmente fundida, se adiciona el material precipitado de EVOH32/nanofibras y se aplica un tiempo de mezclado de 20 3 minutos. La cantidad de EVOH en granza y precipitado de EVOH32/nanofibras será tal que la concentración de nanofibras de celulosa en el nanocompuestos final esté comprendida entre un 1% y un 3% en peso.

Con el fin de comparar las propiedades finales de los nanocompuestos 25 obtenidos mediante esta nueva técnica, se realizó adicionalmente una mezcla de EVOH32 con las nanofibras de celulosa vegetal en forma de polvo liofilizado, es decir, sin haber sido incorporadas previamente en la matriz de EVOH mediante disolución y posterior solidificación. De este modo se pueden estudiar los cambios en dispersión y propiedades finales 30 de los nanocompuestos dependiendo del modo de incorporación de

dichas nanofibras. La mezcla con el liofilizado de nanofibras de celulosa vegetal se realizó en las mismas condiciones que en el caso anterior, es decir, añadiendo la grana de EVOH32 en la mezcladora interna operando a 185°C y 100 rpm, con la posterior adición del liofilizado de nanofibras fijando una concentración final del mismo del 2% y un tiempo de mezclado de 3 minutos.

El último paso consiste en la formación de películas poliméricas mediante compresión desde el fundido a una temperatura de 180°C y posterior enfriamiento a temperatura ambiente a partir de la mezcla producida.

A modo de ejemplo en la Figura 3 se muestra la diferencia en la dispersión de nanofibras de celulosa en los materiales compuestos de EVOH32 obtenidos mediante las dos técnicas. Tal y como se observa en estas fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las secciones transversales de criofractura de los films, la dispersión de dichos nanorefuerzos mejora considerablemente cuando éstos se pre-incorpan mediante solidificación a partir de una disolución de la matriz polimérica y las nanofibras (Figura 3b). Mientras que las secciones transversales promedio de las nanofibras calculadas a partir de las fotografías de SEM son de 39 nm, 60 nm y 139 nm para los films que incorporan un 1%, 2% y 3% respectivamente de nanofibras de celulosa vegetal mediante solidificación y posterior mezclado en fundido, la sección transversal promedio para el film que incorpora un 2% de nanofibras liofilizadas es de 112 nm.

En este caso, dado que las nanofibras de celulosa vegetal tienen una relación de aspecto menor que las nanofibras de celulosa bacteriana, la permeabilidad al agua no disminuye considerablemente respecto a la matriz polimérica de EVOH

En este caso sólo se observó una reducción de la permeabilidad al agua significativa de un 19% con la incorporación de una concentración relativamente baja de nanofibras de celulosa de un 1% en peso, ya que al

aumentar la concentración de nanofibras de celulosa vegetal se observa un efecto de aglomeración del nanoaditivo. Hasta el momento no se conocían en el estado de la técnica nanocompuestos o películas poliméricas de EVOH32 y con 1 % en peso de nanofibras de celulosa vegetal con las propiedades de barrera y las propiedades mecánicas características del producto obtenido por el procedimiento de la presente invención.

Tal y como se observa en la Tabla 3, la incorporación de concentraciones superiores a un 1% en peso de nanofibras de celulosa vegetal da lugar a la obtención de films ligeramente más rígidos. Al comparar las propiedades de los films que incorporan un 2 % en peso de nanofibras de celulosa, se deduce que la pre-incorporación mediante solidificación de una disolución permite obtener un material rígido pero a la vez con un comportamiento más dúctil que el que presenta el film obtenido mediante el mezclado directo de nanofibras liofilizadas con la matriz de EVOH. Dicho comportamiento más dúctil está directamente relacionado con la mejor dispersión del nanorefuerzo mediante el método de solidificación descrito.

Tabla 3: Propiedades mecánicas de los films de EVOH incorporando nanofibras de celulosa vegetal: Módulo de elasticidad (E), esfuerzo de rotura y elongación a rotura (ϵ_b).

	E (GPa)	Esfuerzo de rotura (MPa)	ϵ_b (%)
Film de EVOH32	1.4 ± 0.2	52.0 ± 5.0	93.4 ± 56.5
Film de EVOH32 + 1% nanofibras de celulosa vegetal (solidificación)	1.4 ± 0.1	51.2 ± 2.7	98.7 ± 61.9
Film de EVOH32 + 2%	1.5 ± 0.1	52.3 ± 1.7	72.7 ± 14.2

nanofibras de celulosa vegetal (solidificación)			
Film de EVOH32 + 3% nanofibras de celulosa vegetal (solidificación)	1.7 ± 0.1	56.4 ± 4.7	22.5 ± 17.3
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa vegetal liofilizadas	1.5 ± 0.1	56.1 ± 3.2	13.5 ± 6.6

Ejemplo 3.

Incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en PLA por mezclado en fundido.

5 Otra aplicación concreta de la invención consiste en la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en una matriz polimérica de PLA (ácido poliláctico) mediante mezclado en fundido. En este caso, para mejorar la dispersión de las nanofibras se aplica una etapa previa de disolución de las mismas junto con EVOH44, seguida de la solidificación de dicha disolución con nitrógeno líquido, obteniendo así mezcla solidificada.

10 Posteriormente, dicha mezcla que contiene una concentración relativamente elevada de nanofibras de celulosa dispersas en EVOH44 se somete a un proceso de mezclado en fundido junto con una determinada cantidad de la matriz polimérica de PLA. El material compuesto así

15 obtenido se emplea para la producción de películas poliméricas mediante moldeo por compresión desde el fundido.

En este caso, el nanorefuerzo consiste en nanofibras extraídas de celulosa bacteriana mediante un tratamiento con ácido sulfúrico. La celulosa bacteriana, en una cantidad tal que el ratio celulosa/ácido sea de

20 7g/l, se sumerge en ácido sulfúrico de concentración 301 ml/l, aplicando

una temperatura de 50°C con agitación continua. El tratamiento se aplica hasta obtener una disolución homogénea, así, el tiempo necesario para obtener las nanofibras fue de 3 días. A continuación, la disolución obtenida se somete a cuatro ciclos de centrifugación a 12500 rpm, 15°C y 20 minutos, obteniendo un precipitado con un pH cercano a 2. Dicho precipitado se redispersa en agua y se neutraliza con NaOH hasta alcanzar un pH próximo a 7. La disolución se somete a un nuevo ciclo de centrifugación, obteniendo las nanofibras de celulosa en forma de precipitado parcialmente hidratado. Las condiciones del tratamiento ácido previamente descritas permiten obtener estructuras de nanofibras con diámetros menores de 50 nm. Las nanofibras en forma de precipitado parcialmente hidratado también pueden someterse posteriormente a un tratamiento de liofilización para eliminar completamente el agua. En este caso, las nanofibras forman agregados con secciones transversales menores de 800 nm.

En una primera etapa del procedimiento de la invención, se prepara la disolución de nanofibras y EVOH44 que posteriormente se solidifica con nitrógeno líquido. El disolvente empleado es isopropanol/agua en una relación 70/30 (v/v). La concentración de EVOH44 es de un 5% en peso respecto al volumen del disolvente, mientras que la concentración de nanofibras de celulosa, es del 15% en peso respecto al peso de EVOH44. Las nanofibras se añaden en forma de precipitado parcialmente hidratado o liofilizadas y para facilitar una buena dispersión de las mismas, se homogeneizan previamente en el volumen correspondiente de agua mediante el uso de un homogeneizador Ultra-turrax. En el caso de añadir las nanofibras en forma de material liofilizado, se aplica además una etapa de dispersión mediante ultrasonidos. Posteriormente, la dispersión de nanofibras de celulosa bacteriana en agua se disuelve junto con el isopropanol necesario para obtener una relación final 70/30 (v/v) de isopropanol/agua y EVOH44, sometiendo a la mezcla a una temperatura de 100°C con agitación continua y reflujo.

Una vez obtenida la disolución, ésta se solidifica mediante la adición de nitrógeno líquido hasta la obtención de un material en estado sólido. Con el fin de garantizar la completa evaporación del disolvente, dicho material se somete posteriormente a un proceso de secado en estufa a 60°C durante 24 horas. Por último, la mezcla solidificada y seca se muele hasta obtenerlo en forma de polvo.

La siguiente etapa consiste en la mezcla del material solidificado que contiene las nanofibras de celulosa bacteriana dispersas en EVOH44 con la matriz polimérica de PLA mediante mezclado en fundido. Para ello, se introduce la cantidad deseada de PLA en forma de granza en una mezcladora interna operando a 170°C y 100 rpm. Cuando la matriz polimérica se encuentra parcialmente fundida, se adiciona el material solidificado de EVOH44/nanofibras y se aplica un tiempo de mezclado de 3 minutos. La cantidad de PLA en granza y solidificado de EVOH44/nanofibras será tal que la concentración de nanofibras de celulosa en el material compuesto final sea de un 2% en peso.

El último paso consiste en la formación de películas poliméricas mediante compresión desde el fundido a una temperatura de 170°C y posterior enfriamiento a temperatura ambiente a partir de la mezcla producida. En las mismas condiciones previamente descritas, se preparó además un film de referencia mezclando granza de PLA con un 16% en peso de EVOH44 (un 16% en peso es la concentración total de nanofibras de celulosa bacteriana y EVOH44 que contiene el film que incorpora un 2% en peso de nanofibras) con la finalidad de diferenciar los efectos causados por la adición de EVOH y aquellos causados por la incorporación de nanofibras de celulosa.

Con el fin de comparar las propiedades del material obtenido mediante el procedimiento descrito, se preparó adicionalmente una mezcla de la matriz de PLA con un 2% en peso de nanofibras de celulosa bacteriana en forma de polvo liofilizado, es decir, sin haber sido incorporadas

previamente en EVOH44 mediante disolución y posterior precipitación. Tanto en este caso como en el caso de la preparación de films de PLA puro, las mezclas se realizaron en condiciones de 160°C y 60 rpm y con un tiempo de mezclado de 3 minutos. Los films se prepararon mediante
5 compresión desde el fundido a una temperatura de 170°C y posterior enfriamiento a temperatura ambiente a partir de la mezcla producida.

En la Figura 4 se demuestra como la dispersión de las nanofibras de celulosa bacteriana mejora considerablemente mediante la aplicación del procedimiento de pre-incorporación en EVOH y solidificación de la
10 disolución y posterior mezclado en fundido con la matriz de PLA.

Como se observa en la Tabla 4, la permeabilidad a oxígeno de los films de PLA en condiciones de humedad relativa de 0% disminuye en torno a un 46-48% mediante la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana. En estas condiciones no se observa una diferencia
15 significativa entre los dos métodos de incorporación presentados. Sin embargo, al aumentar la humedad relativa a un 80%, se observa como en el caso de la incorporación de nanofibras de celulosa liofilizadas la permeabilidad a oxígeno del film se ve perjudicada con respecto al film de PLA puro, ya que las nanofibras de celulosa se encuentran parcialmente
20 aglomeradas y por tanto, se favorece la creación de caminos preferenciales de difusión. En cuanto a la permeabilidad al agua, también se observa un efecto perjudicial en el caso de añadir nanofibras liofilizadas, mientras que se observa una ligera disminución mediante la precipitación con EVOH.

25 Tabla 4: Permeabilidad a oxígeno medida en condiciones de 0% RH y 80% RH y permeabilidad al agua medida en condiciones de 100% RH de los films de PLA incorporando nanofibras de celulosa bacteriana.

	PO ₂ (m ³ ·m/ m ² · s·Pa) 0%RH	PO ₂ (m ³ ·m/ m ² · s·Pa) 80%RH	PH ₂ O (Kg·m/s·m ² Pa)
Film de PLA	3.7 e ⁻¹⁸	1.5 e ⁻¹⁸	1.3 ± 0.0 e ⁻¹⁴
Film de PLA + 16% EVOH44	1.5 e ⁻¹⁸	1.7 e ⁻¹⁸	1.0 ± 0.1 e ⁻¹⁴
Film de PLA + 2% nanofibras de celulosa bacteriana (solidificación con EVOH44)	1.9 e ⁻¹⁸	1.6 e ⁻¹⁸	1.0 ± 0.0 e ⁻¹⁴
Film de EVOH32 + 2% nanofibras de celulosa bacteriana liofilizadas	2.0 e ⁻¹⁸	2.2 e ⁻¹⁸	1.7 ± 0.1 e ⁻¹⁴

Ejemplo 4.

Incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en PLA por atomización y posterior mezclado en fundido.

- 5 La celulosa bacteriana, en una cantidad tal que el ratio celulosa/ácido sea de 7g/l, se sumerge en ácido sulfúrico de concentración 301 ml/l, aplicando una temperatura de 50°C con agitación continua. El tratamiento se aplica hasta obtener una disolución homogénea, así, el tiempo necesario para obtener las nanofibras fue de 3 días. A continuación, la
- 10 disolución obtenida se somete a cuatro ciclos de centrifugación a 12,500 rpm, 15°C y 20 minutos, obteniéndose un precipitado con un pH cercano a

2. Dicho precipitado se redispersa en agua y se neutraliza con NaOH hasta alcanzar un pH próximo a 7. La disolución se somete a un nuevo ciclo de centrifugación, obteniendo las nanofibras de celulosa en forma de precipitado parcialmente hidratado. Las condiciones del tratamiento ácido
5 previamente descritas permiten obtener estructuras de nanofibras con diámetros menores de 50 nm. Las nanofibras en forma de precipitado parcialmente hidratado también pueden someterse posteriormente a un tratamiento de liofilización para eliminar completamente el agua. En este caso, las nanofibras forman agregados con secciones transversales
10 menores de 800 nm.

El ejemplo consiste en la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en una matriz polimérica de PLA (ácido poliláctico) disuelto en disolventes orgánicos cloroformo y también se realizó en acetona, seguido de secado mediante atomización (nano spray-drier B-90 de
15 Butchi) y de mezclado en fundido con PLA virgen. A las nanofibras dispersas en solución acuosa, se les cambio el disolvente mediante precipitación por centrifugación, eliminación del agua y sustitución por cloroformo y acetona. Posteriormente, dicho material se mezcló en diferentes proporciones con disoluciones de PLA en los mismos
20 disolventes orgánicos y después de homogeneizar se seco mediante atomización en el nano spray-drier. El polvo secado obtenido se mezcló en mezcladora interna con PLA virgen y para la producción de películas poliméricas se hicieron planchas mediante moldeo por compresión desde el fundido. Estas planchas presentaron una reducción en la permeabilidad
25 a oxígeno a 0% de humedad relativa de un 43%.

Ejemplo 5.

Incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en EVOH por atomización y posterior mezclado en fundido.

La celulosa bacteriana, en una cantidad tal que el ratio celulosa/ácido sea
30 de 7g/l, se sumerge en ácido sulfúrico de concentración 301 ml/l,

aplicando una temperatura de 50°C con agitación continua. El tratamiento se aplica hasta obtener una disolución homogénea, así, el tiempo necesario para obtener las nanofibras fue de 3 días. A continuación, la disolución obtenida se somete a cuatro ciclos de centrifugación a 12,500 rpm, 15°C y 20 minutos, obteniéndose un precipitado con un pH cercano a 2. Dicho precipitado se redispersa en agua y se neutraliza con NaOH hasta alcanzar un pH próximo a 7. La disolución se somete a un nuevo ciclo de centrifugación, obteniendo las nanofibras de celulosa en forma de precipitado parcialmente hidratado. Las condiciones del tratamiento ácido previamente descritas permiten obtener estructuras de nanofibras con diámetros menores de 50 nm. Las nanofibras en forma de precipitado parcialmente hidratado también pueden someterse posteriormente a un tratamiento de liofilización para eliminar completamente el agua. En este caso, las nanofibras forman agregados con secciones transversales menores de 800 nm.

El ejemplo consiste en la incorporación de nanofibras de celulosa bacteriana en una matriz polimérica de EVOH29 disuelto en una mezcla de isopropanol/agua, seguido de secado mediante atomización (nano spray-drier B-90 de Butchi) y de mezclado en fundido con PLA virgen seguido de la obtención de films por prensado. De las planchas se midió la permeabilidad a oxígeno a un 0% de humedad relativa para compuestos con una concentración del 2% de nanofibras y se observó una reducción máxima de en torno a un 39%. En otro caso, a las nanofibras dispersas en solución acuosa se las mezcló en diferentes proporciones con disoluciones agua/isopropanol de EVOH29 en los mismos disolventes orgánicos y después de homogeneizar se secó mediante atomización en el nano spray-drier. El polvo secado obtenido se mezcló en mezcladora interna con EVOH29 virgen y para la producción de películas poliméricas se hicieron planchas mediante moldeo por compresión desde el fundido. De las planchas se midió la permeabilidad a agua para compuestos con una concentración del 2% de nanofibras y se observó una reducción máxima de en torno a un 49%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo, caracterizado porque comprende las etapas:
 - 5 (a) mezclado del refuerzo o nanorefuerzo con una matriz polimérica en estado líquido para obtener una dispersión,
 - (b) solidificación de la dispersión obtenida en (a), y
 - (c) mezclado en fundido de la mezcla solidificada obtenida en la etapa (b) con una matriz polimérica igual o distinta de la
10 empleada en la etapa (a) por cualquier método de procesado de plásticos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material compuesto es un nanocompuesto que comprende una matriz polimérica y un nanorefuerzo.
- 15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la solidificación de la etapa (b) se realiza mediante atomización.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la solidificación de la etapa (b) se realiza
20 mediante adición de hielo, nitrógeno líquido u otro material con poder refrigerante para conseguir una refrigeración extrema.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la solidificación de la etapa (b) se realiza mediante electroestirado, electrosprayado, estirado por soplado o
25 esprayado por soplado.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa (a) de mezclado de la matriz polimérica

en estado líquido y el refuerzo o nanorefuerzo tiene lugar mediante agitación, homogeneización y/o ultrasonidos en presencia de un disolvente.

- 5 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el procedimiento comprende la siguiente etapa previa adicional:
- (a-1) dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en un disolvente mediante agitación, homogenización y/o ultrasonidos.
- 10 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque, cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) es polar, el disolvente utilizado para dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en las etapas (a) o (a-1) se selecciona del grupo que consiste en un alcohol, agua y una mezcla de alcohol/agua.
- 15 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el disolvente utilizado para dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en las etapas (a) o (a-1) es agua, isopropanol o una mezcla de isopropanol/agua.
- 20 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la matriz polimérica de la etapa (a) se selecciona del grupo de polímeros polares que consiste en poliacrilatos, polivinil alcohol (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), siliconas, derivados de biomasa, proteínas, polisacáridos y cualquiera de sus combinaciones.
- 25 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque, cuando la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) es apolar, el procedimiento de la invención comprende un pre-tratamiento de compatibilización previo a la etapa (a) o (a-1), este pre-tratamiento comprende las etapas:

(a-2) dispersión del refuerzo o nanorefuerzo en un disolvente polar con o sin agitación, homogeneización y/o ultrasonidos,

(a-3) eliminación del disolvente polar, y

(a-4) adición de un disolvente orgánico apolar.

- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente utilizado para dispersar el refuerzo o nanorefuerzo en las etapas (a) o (a-1) es el disolvente apolar adicionado en la etapa (a-4) del pre-tratamiento de compatibilización.
- 10 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11 a 12, caracterizado porque la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) se selecciona del grupo de polímeros apolares que consiste en poliolefinas, poliacrilatos, poliamidas, poliimidas, poliésteres, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas,
- 15 policarbonatos, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, cauchos y gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, poliacrilonitrilos, polivinil difloruro (PVDF), acetato de polivinilo (PVA), policloruro de vinilo (PVC), cloruro de polivinildieno (PVDC), biopoliésteres, lípidos,
- 20 derivados de biomasa y cualquiera de sus combinaciones.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (a) de mezclado, el porcentaje de la matriz polimérica en la mezcla es de entre un 0,1% y un 95% en peso respecto al volumen total de la mezcla en la etapa (a).
- 25 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje del refuerzo o nanorefuerzo respecto a la matriz polimérica en estado líquido en la etapa (a) del procedimiento es de entre un 0,01% hasta un 99% peso/peso.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el porcentaje del refuerzo o nanorefuerzo respecto a la matriz polimérica en estado líquido de la etapa (a) del procedimiento es de entre el 0,1 y el 60% peso/peso.
- 5 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el refuerzo o nanorefuerzo son partículas con una estructura que se selecciona del grupo que consiste en esférica, fibrilar, tubular, laminar y cualquiera de sus combinaciones.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el refuerzo o nanorefuerzo son partículas de celulosa con estructura de fibras o nanofibras.
- 15 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque comprende una etapa de tratamiento ácido de las fibras o nanofibras de celulosa, previo a la etapa (a).
- 20 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (b) y/o (c) se adiciona al menos un aditivo que se selecciona del grupo que consiste en plastificantes, emulsionantes, antifloculantes, ayudantes del procesado, antiestáticos, absorbedores de luz UV, antioxidantes, entrecruzantes, ignifugantes, antibacterianos y cualquiera de sus combinaciones.
21. Material compuesto obtenido por el procedimiento tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 25 22. Material compuesto según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende entre 0,05 y 80% de nanofibras de celulosa dispersas en la matriz polimérica.

23. Material compuesto según la reivindicación 22, caracterizado porque comprende entre 0,05 y 15% de nanofibras de celulosa dispersas en la matriz polimérica.
24. Material compuesto según la reivindicación 23, caracterizado porque
5 comprende entre 0,1 y 5% de nanofibras de celulosa dispersas en la matriz polimérica.
25. Método de obtención de un objeto plástico, caracterizado porque comprende las etapas de:
- (a') obtener un material compuesto que comprende una matriz
10 polimérica y un refuerzo o nanorefuerzo altamente disperso por un procedimiento tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20; y
- (b') procesar el material compuesto obtenido en la etapa (a') por una
15 técnica de procesamiento de plásticos seleccionada del grupo que consiste en inyección, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado, moldeo rotacional, hilado, fundición, extrusión-soplado, deposición de film, extrusión con multiplicidad de láminas, calandrado, pultrusión, laminación y una combinación de éstas.
26. Método de obtención de un objeto plástico según la reivindicación 25,
20 caracterizado porque la técnica de procesamiento de plásticos se selecciona del grupo que consiste en inyección, extrusión y soplado.
27. Método de obtención de un objeto plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 26, caracterizado porque el objeto plástico obtenido es una película polimérica.
- 25 28. Objeto plástico obtenido por el método tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27.
29. Uso del material compuesto tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, o un objeto plástico tal como se describe

en la reivindicación 28, en la industria de automoción, aeronáutica, plástica textil, papel y cartón, juguetes, calzado, envases, construcción, electrónica, farmacéutica o biomédica.

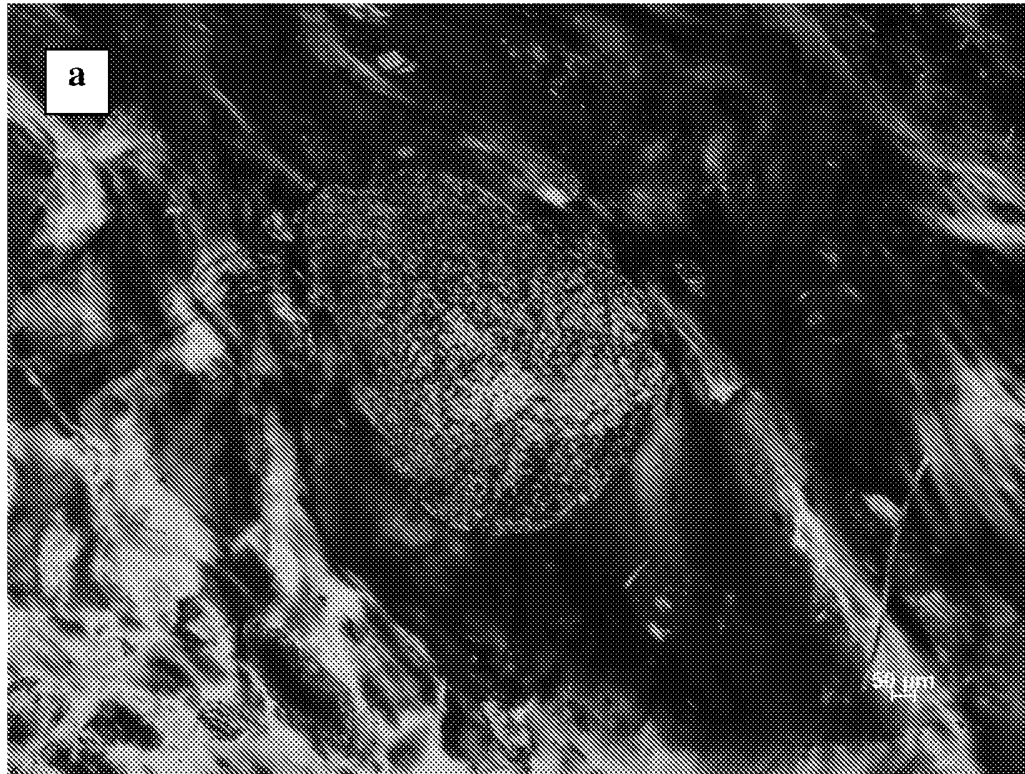


Fig. 1a

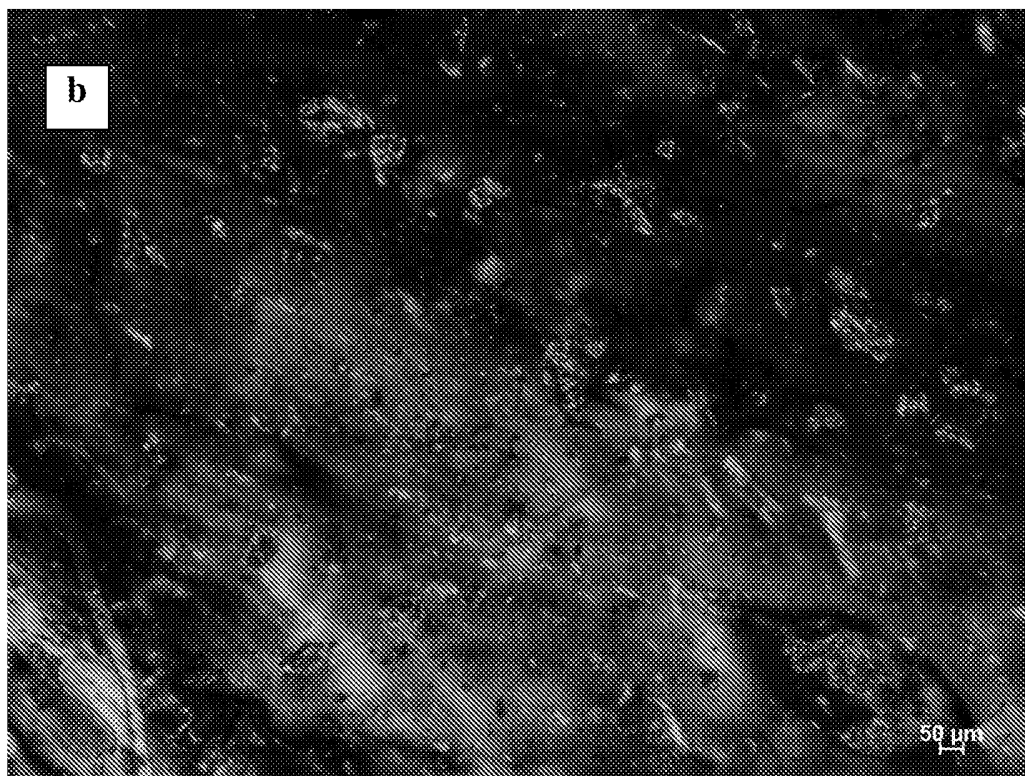


Fig. 1b

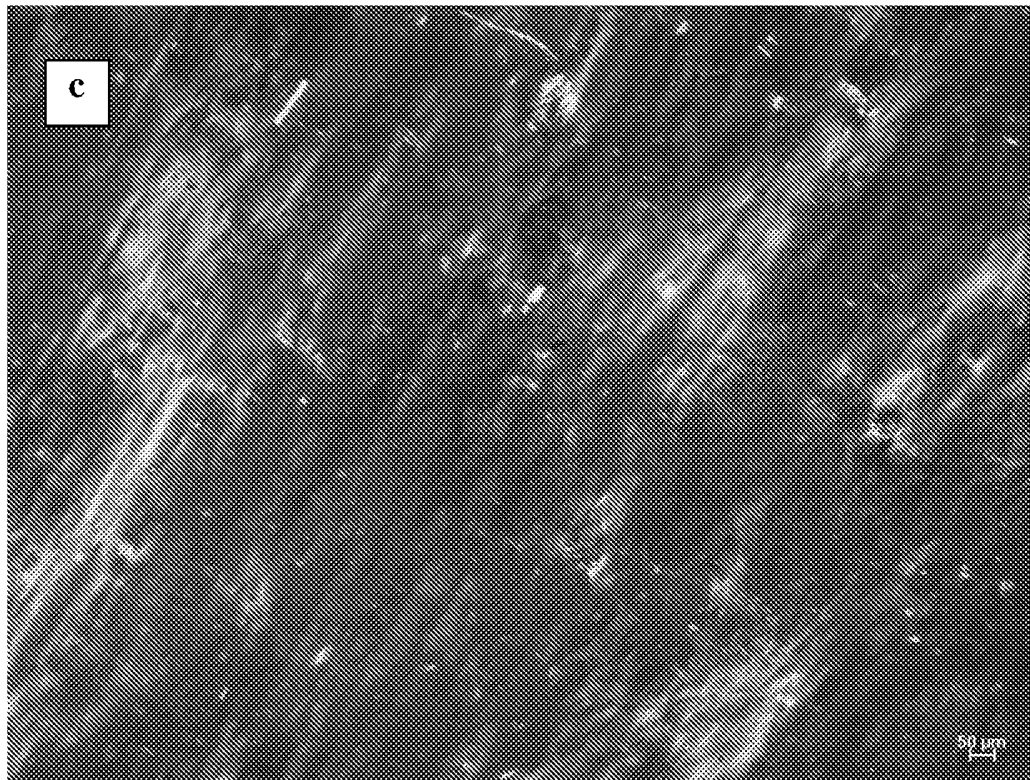


Fig. 1c

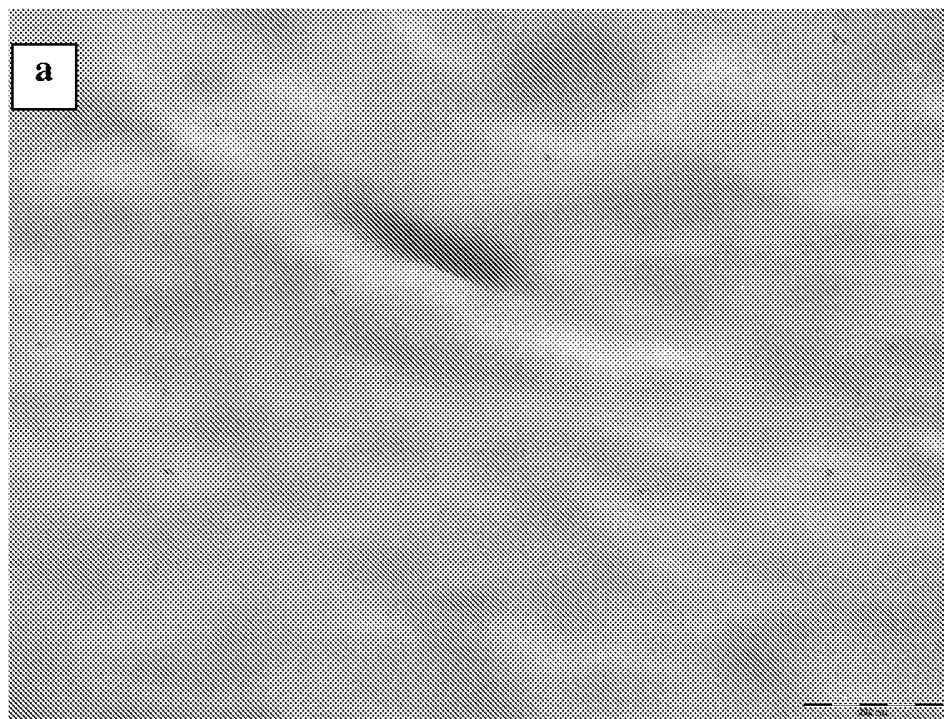


Fig. 2a

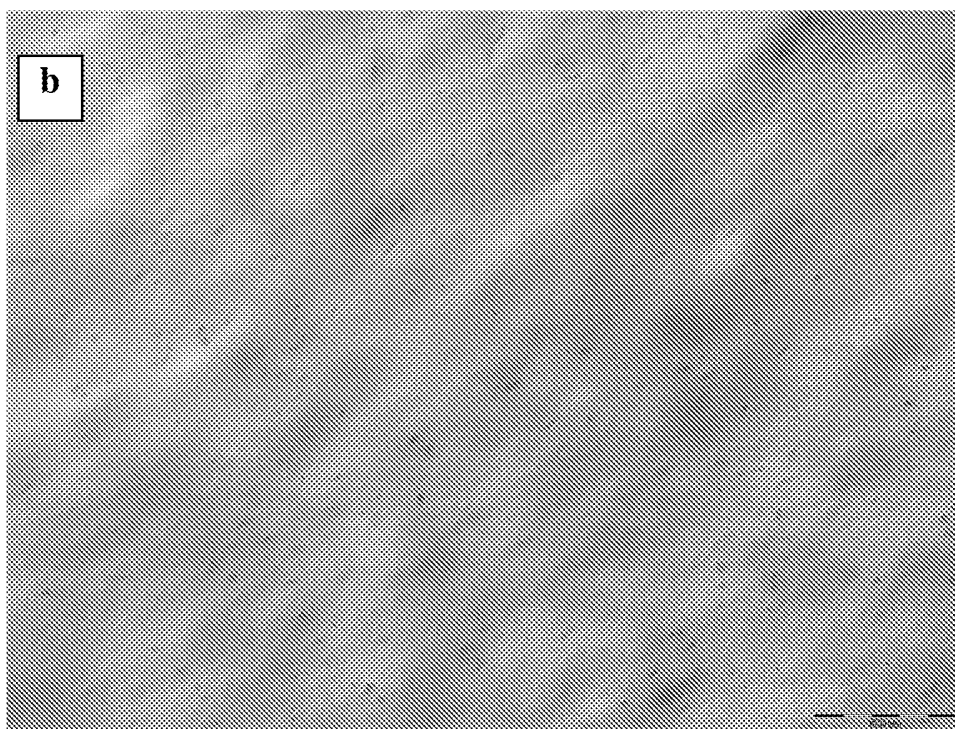


Fig. 2b

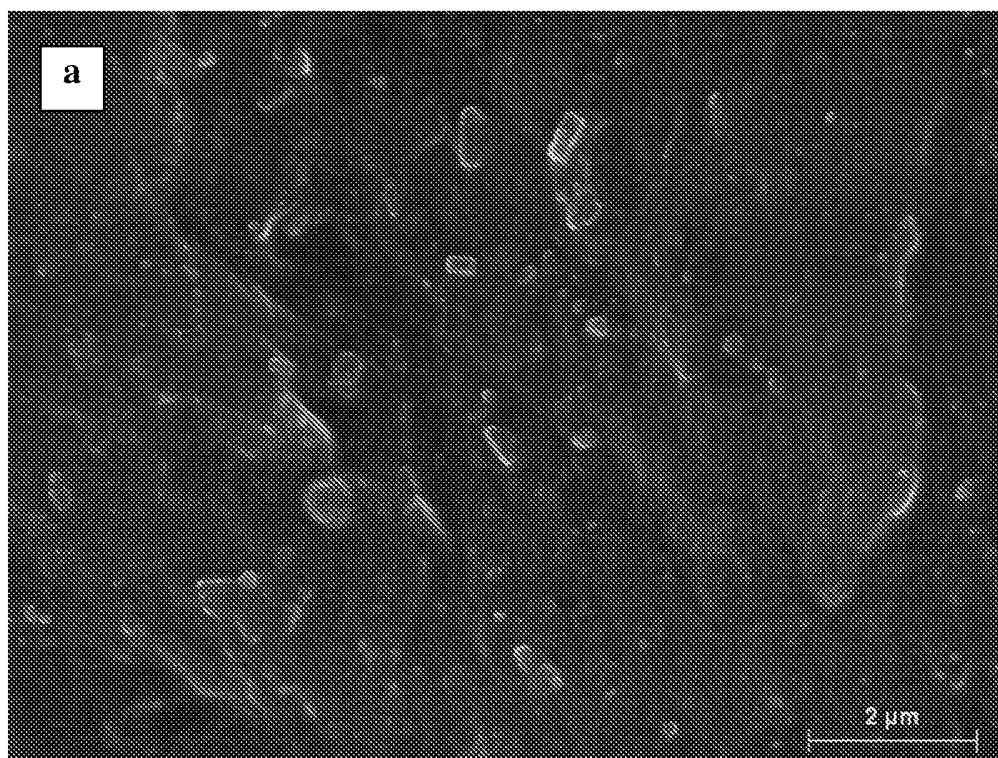


Fig 3a

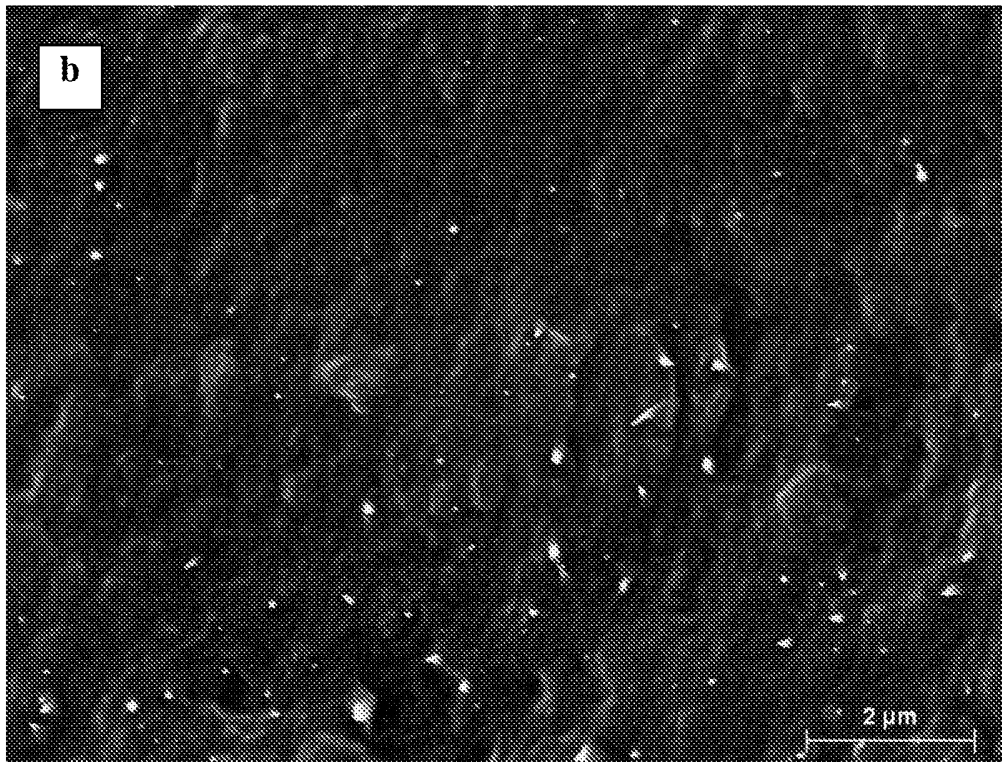


Fig. 3b

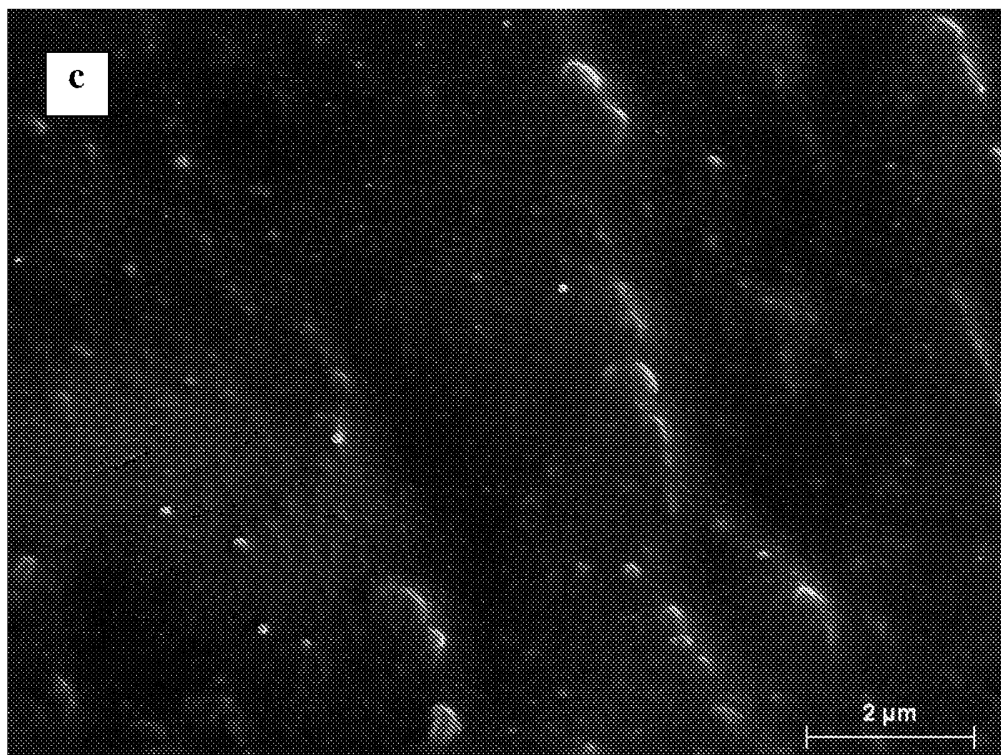


Fig. 3c

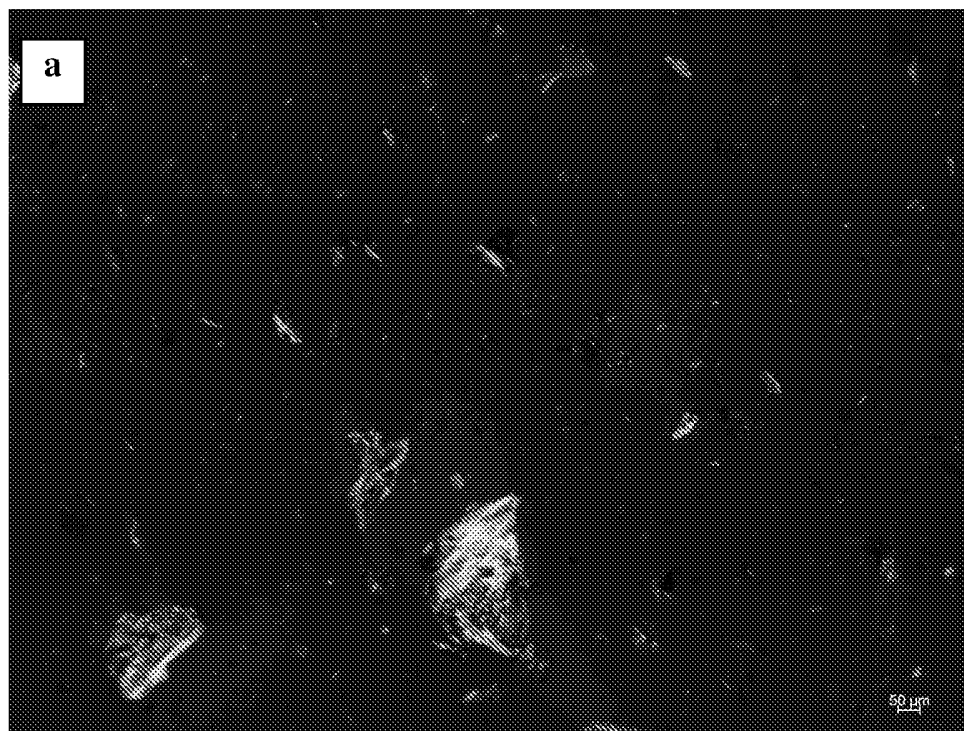


Fig. 4a

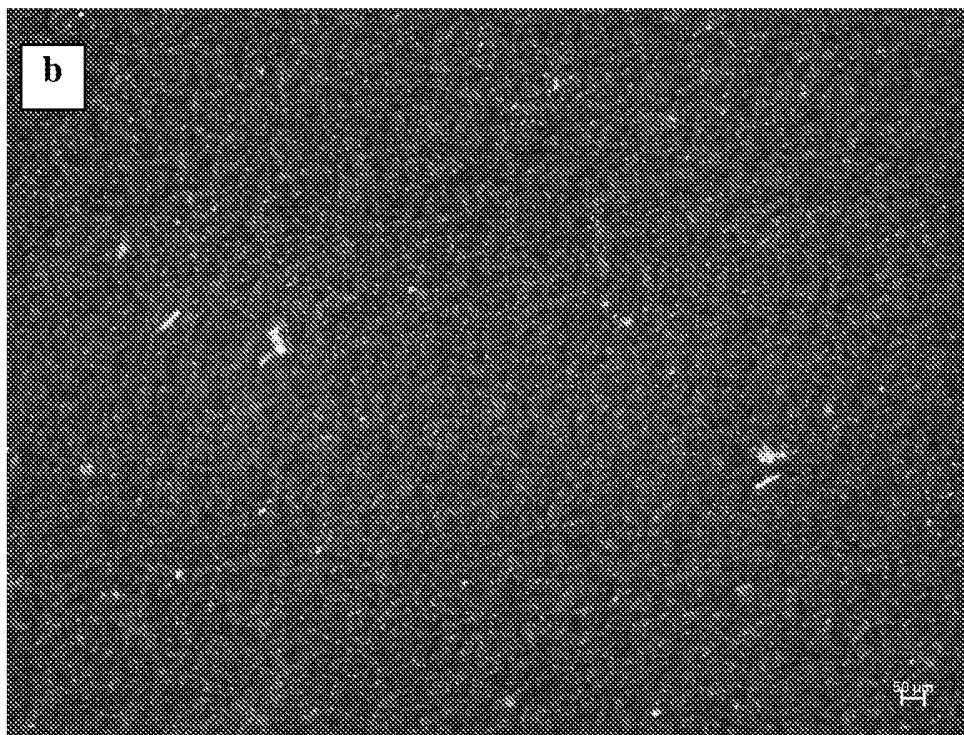


Fig. 4b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B3/00 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, BD TXT, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011138485 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS et al.) 10/11/2011, page 4, line 3-page 8, line 27; page 9, lines 22-31; Examples 1-3.	1-29
X	MARTINEZ-SANZ, M. et al. Development of Bacterial Cellulose Nanowhiskers Reinforced EVOH Composites by Electrospinning. Journal of Applied Polymer Science, 2012 (published on line 18/10/2011), Vol. 124, pp 1398-1408. See page 1398: Introduction; page 1399: Electrospinning-page 1400: Preparation of Films.	1-29
P,X	MARTINEZ-SANZ, M. et al. Nanocomposites of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer with Thermally Resistant Cellulose Nanowhiskers by Melt Compounding (I): Morphology and Thermal Properties. Journal of Applied Polymer Science, 2013 (published on line 23/08/2012), Vol. 128, N° 5. pp. 2666-2678. See pages 2666-2668.	1-29

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
01/04/2013

Date of mailing of the international search report
(02/04/2013)

Name and mailing address of the ISA/
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070842

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	MARTINEZ SANZ, M. et al. Optimization of the Dispersion of Unmodified Bacterial Cellulose Nanowhiskers into Polylactide via Melt Compounding to Significantly Enhance Barrier and Mechanical Properties. <i>Biomacromolecules</i> , 17/09/2012, Vol. 13, N° 11, pp. 3887-3899. See 1. Introduction and 2. Materials and Methods: paragraphs 2.3, 2.4 and 2.5.	1-29
A	WO 2005058750 A1 (SOLVAY ET AL.) 30/06/2005, page 3, lines 3-9.	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070842

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2011138485 A1	10.11.2011	EP2567936 A1 ES2369811 A1	13.03.2013 07.12.2011
-----	-----	-----	-----
WO2005058750 A1	30.06.2005	KR20060133539 A MY143485 A US2007149684 A1 US7674849 B2 JP2007518845 A EP1699733 A1 EA200601161 A1 EA013236 B1 CN1894159 A CA2548727 A1 BRPI0417613 A AR047404 A1 FR2863541 A1	26.12.2006 31.05.2011 28.06.2007 09.03.2010 12.07.2007 13.09.2006 27.10.2006 30.04.2010 10.01.2007 30.06.2005 10.04.2007 18.01.2006 17.06.2005
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070842

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B82B3/00 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

B82B, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, BD TXT, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2011138485 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS et al.) 10/11/2011, página 4, línea 3-página 8, línea 27; página 9, líneas 22-31; Ejemplos 1-3.	1-29
X	MARTINEZ-SANZ, M. et al. Development of Bacterial Cellulose Nanowhiskers Reinforced EVOH Composites by Electrospinning. Journal of Applied Polymer Science, 2012 (publicado en Internet 18/10/2011), Vol. 124, pp 1398-1408. Ver página 1398: introducción; página 1399: electroestirado-página 1400: preparación de películas.	1-29
P,X	MARTINEZ-SANZ, M. et al. Nanocomposites of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer with Thermally Resistant Cellulose Nanowhiskers by Melt Compounding (I): Morphology and Thermal Properties. Journal of Applied Polymer Science, 2013 (publicado en Internet 23/08/2012), Vol. 128, Nº 5, pp. 2666-2678. Ver páginas 2666-2668.	1-29

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
01/04/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
02 de abril de 2013 (02/04/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

M. Bautista Sanz

Nº de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070842

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	MARTINEZ SANZ, M. et al. Optimization of the Dispersion of Unmodified Bacterial Cellulose Nanowhiskers into Polylactide via Melt Compounding to Significantly Enhance Barrier and Mechanical Properties. <i>Biomacromolecules</i> , 17/09/2012, Vol. 13, Nº 11, pp. 3887-3899. Ver 1. Introducción y 2. Materiales y Métodos: apartados 2.3, 2.4 y 2.5.	1-29
A	WO 2005058750 A1 (SOLVAY ET AL.) 30/06/2005, página 3, líneas 3-9.	1-29

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/070842

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2011138485 A1	10.11.2011	EP2567936 A1 ES2369811 A1	13.03.2013 07.12.2011
-----	-----	-----	-----
WO2005058750 A1	30.06.2005	KR20060133539 A MY143485 A US2007149684 A1 US7674849 B2 JP2007518845 A EP1699733 A1 EA200601161 A1 EA013236 B1 CN1894159 A CA2548727 A1 BRPI0417613 A AR047404 A1 FR2863541 A1	26.12.2006 31.05.2011 28.06.2007 09.03.2010 12.07.2007 13.09.2006 27.10.2006 30.04.2010 10.01.2007 30.06.2005 10.04.2007 18.01.2006 17.06.2005
-----	-----	-----	-----