

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 774 388**

(51) Int. Cl.:

G01K 11/16 (2006.01)
C08B 15/04 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2015 PCT/CA2015/050707**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16015148**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2015 E 15826572 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3174905**

(54) Título: **Procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada y celulosa nanocristalina funcionalizada producida de ese modo**

(30) Prioridad:

28.07.2014 US 201462029761 P

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

20.07.2020

(73) Titular/es:

**ANOMERA INC. (100.0%)
2350-1000 rue Sheerbrooke Ouest
Montréal (Québec) H3A 3G4, CA**

(72) Inventor/es:

**ANDREWS, MARK P. y
MORSE, TIMOTHY**

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 774 388 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

Procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada y celulosa nanocristalina funcionalizada producida de ese modo

5

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reclama el beneficio, en conformidad con el título 35 del U.S.C. § 119(e) de la Solicitud provisional de patente de los EE.UU. No. 62/029.761, depositada el 28 de julio de 2014.

10

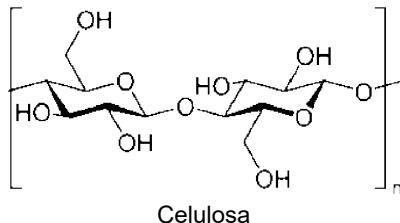
CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada y a la celulosa nanocristalina funcionalizada producida mediante este procedimiento. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada a partir de biomasa cruda.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La celulosa es un polímero orgánico semicristalino hidrofílico, un polisacárido que se produce naturalmente en la 20 biosfera. Es el material estructural de la pared celular de las plantas, muchas algas y microorganismos similares a los hongos, llamados oomicetos. Industrialmente, la celulosa se deriva principalmente de la pulpa de madera y algodón. La celulosa se organiza naturalmente en largas cadenas lineales de unidades de poli(β -1,4-glucopiranosa) enlazadas. Estas cadenas se ensamblan mediante fuertes enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en nanofibrillas altamente cristalinas de 1,5 a 3,5 nm de ancho. Entre estos dominios, pueden existir regiones de celulosa 25 desordenada (amorfa). Las nano-fibrillas se ensamblan en microfibrillas más grandes. El extenso enlace de hidrógeno entre las cadenas de polímeros de celulosa hace que la celulosa sea extremadamente resistente a la disolución en agua.

30



La celulosa se puede convertir en celulosa microcristalina, una forma en polvo que se usa como relleno inerte en tabletas de medicamentos, y como espesante y estabilizador en cosméticos y alimentos procesados.

35

Los dominios nanofibrillares de celulosa se denominan generalmente como nanocelulosa. Bajo ciertas condiciones, estos dominios pueden estar separados entre sí mediante ácidos químicos fuertes, fuerzas mecánicas intensas o por enzimas específicas. Al romper los enlaces químicos en las regiones amorfas, la celulosa se puede convertir en nanocristales de celulosa, también llamados bigotes de celulosa, celulosa nanocristalina (NCC) o nanocelulosa 40 cristalina (CNC).

El NCC se produce típicamente mediante la hidrólisis de los componentes de la pulpa de madera, donde las regiones amorfas de celulosa en la pulpa se descomponen para liberar los nanocristales. En particular, la NCC se prepara mediante una hidrólisis ácida, usando ácido sulfúrico concentrado. El procedimiento de ácido sulfúrico esterifica la 45 superficie de la NCC con grupos sulfato ($-O-SO_3^-$). El procedimiento del ácido sulfúrico en condiciones fijas puede producir cristalitos de tamaño bastante uniforme, cuando la celulosa se deriva de una sola fuente. Los ácidos clorhídrico, bromhídrico y la mezcla de ácido acético y nítrico también son capaces de hidrolizar la celulosa para producir NCC sin agregar funcionalidades de éster a la superficie. Los persulfatos inorgánicos, como el persulfato de amonio, cuando se usan a temperaturas elevadas, pueden producir celulosa nanocristalina a partir de biomasa 50 vegetativa en una sola etapa. La NCC producida de ese modo se modifica en cantidades variables con un grupo de ácido carboxílico ($-COOH$) (aparentemente ubicado en la posición C6 del anillo de glucopiranosa).

El procedimiento de hidrólisis del ácido sulfúrico para hacer NCC se ha ampliado a un procedimiento industrial; pero este procedimiento tiene varias desventajas: es costoso porque requiere una gran inversión de capital en equipo y

gastos operativos, debido al uso de ácido sulfúrico corrosivo; requiere mayores niveles de seguridad para el manejo de materiales ácidos, la eliminación y el tratamiento de desechos; y requiere un tratamiento previo de la fuente de celulosa con productos químicos alcalinos y/o blanqueadores para eliminar el contenido no celulósico en forma de lignina, pectina y hemicelulosa. Además, el procedimiento industrial de ácido sulfúrico imparte grupos éster de sulfato 5 al NCC; pero estos no son fácilmente susceptibles de modificación química.

La modificación química de la superficie de la NCC es altamente deseable. De hecho, puede hacer que la NCC sea más susceptible de suspensión en solventes orgánicos, o hacerlo más químicamente activo para la combinación con compuestos farmacológicos, moléculas de colorante, moléculas de monómero para hacer compuestos de polímeros, 10 películas plásticas flexibles y otras composiciones de materia donde las propiedades del material pueden ser alteradas por el agregado de la NCC. Hasta la fecha, la mayoría de los procedimientos para modificar la NCC para estos fines se basan en el uso de emulsionantes y reacciones químicas heterogéneas en los restos hidroxilo de la glucopiranosa. En algunos casos, la posición C6 del anillo de glucopiranosa está dirigida, porque muestra reactividad selectiva con 15 respecto a la funcionalización química, sin romper los enlaces químicos (que degradan) la estructura del anillo de hexosa.

Un grupo funcional químicamente versátil para la modificación química es el grupo ácido carboxílico. Convencionalmente, el grupo de ácido carboxílico se introduce mediante un procedimiento llamado oxidación TEMPO o por medio de una oxidación de peryodato. La oxidación del peryodato rompe la estructura del anillo de hexosa. Estos 20 procedimientos para introducir ácido carboxílico en la posición C6 no son escalables industrialmente debido al costo y la complejidad del procesamiento químico.

Pasando ahora a otro tema, los agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, se usan comúnmente para blanquear la pulpa de madera. El blanqueo es el procedimiento químico que consiste en alterar el color de la pulpa 25 hacia el blanco. El peróxido de hidrógeno puede degradarse en radicales hidroxilo mediante la absorción de la luz ultravioleta. A su vez, los radicales hidroxilo oxidarán algunos compuestos orgánicos. De esta manera, la acción del peróxido de hidrógeno como agente blanqueador puede alterarse mediante la aplicación de luz ultravioleta. El ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro) es un agente oxidante blanqueador preparado a partir de la reacción del peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico. El dimetildioxirano generado por la reacción de acetona con el ácido de Caro se 30 comporta como un agente blanqueador. Para bloquear la pulpa, también se pueden usar persulfatos, como el persulfato de amonio, en combinación con catalizadores de iones metálicos. A pesar del interés en estos sistemas de blanqueo, su incompatibilidad con los sistemas de recuperación de energía existentes, las preocupaciones sobre la seguridad y el impacto en el medio ambiente impiden el uso industrial generalizado.

35 Volviendo a otro tema, la lignina es un material que se elimina de la pulpa antes de que se pueda fabricar papel blanqueado (blanco). La lignina es una parte integral de las paredes celulares secundarias de las plantas. Es un polímero complejo de alcoholes aromáticos. El peróxido de hidrógeno solo muestra una reactividad limitada hacia la lignina residual. El peróxido de hidrógeno en combinación con dióxigeno se ha utilizado para la deslignificación desde la década de 1980. Por lo general, el peróxido de hidrógeno se activa con álcali, ácido dietilentriaminopentaacético 40 (DTPA) con pretratamiento con ácido, o en combinación con cianuro, polioxometallatos o cationes metálicos para mejorar su interacción con el oxígeno. El tratamiento previo de la pulpa con ácido peroxifórmico antes de una etapa de peróxido parece aumentar la deslignificación. El ácido peracético también se ha utilizado para la deslignificación. Se prepara mezclando ácido acético con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico.

45 En otro tema, se sabe que ciertos polielectrolitos catiónicos se pueden combinar con superficies de celulosa para conferir una carga positiva en la superficie de la celulosa. Por ejemplo, la Patente de los EE.UU. No. 6.238.521 enseña que el cloruro de polidialidimetilamonio (PDPA, también llamado policuaternio-6) puede usarse como un aditivo de extremo húmedo en el procedimiento de fabricación de papel. También, Randall y col. enseñan, en la Patente de EE.UU. No. 8.541.352 que los polímeros catiónicos pueden usarse para impartir propiedades superficiales deseables 50 a materiales como el cabello y las telas.

En otro tema, existe la necesidad de una base cosmética que le brinde al usuario un aspecto natural que brinde un brillo natural que se parezca o duplique el aspecto de una piel sana, *es decir*, un brillo saludable y un color natural. Sin embargo, es difícil tener una base cosmética que cubra simultáneamente los defectos de la piel, cree tonos de piel 55 uniformes y produzca el brillo saludable y vibrante de la piel limpia y clara. Estas propiedades deseables son difíciles de satisfacer simultáneamente. Se ha dedicado mucha investigación a entender las propiedades ópticas de la piel. Estos estudios se han centrado en las propiedades ópticas de la piel que incluyen absorción, dispersión, transmitancia, reflexión y distribución de energía espacial de la luz (Nishikata y col., Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997; G. Baranowski y A. Krishnaswamy, An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informática Teórica e 60 Aplicada (RITA) XI, No. 1, 2004, 33-60). A veces se usan partículas esféricas para impartir una sensación mejorada. El documento WO 00/15720 describe una mezcla de pigmentos con la incorporación de partículas esféricas de SiO_2 que exhiben una alta dispersión de luz. Algunas de las partículas están recubiertas con TiO_2 y algunos están

recubiertos con Fe_2O_3 . De la técnica anterior, se sabe que estos rellenos tienen una sensación de piel relativamente buena. Sin embargo, tienen la desventaja de una apariencia antinatural blanca en la piel. Esto se debe en parte al hecho de que la presencia de partículas superficiales en las esferas aumenta la dispersión de la luz o atenúa (absorbe) la luz. También es una desventaja que estas partículas esféricas estén hechas de vidrio. Por consiguiente, se desea

5 que la partícula esférica actúe como un difusor, reflector y refractor para proporcionar el aspecto de la piel con una topografía de superficie uniforme (aspecto reducido de arrugas y líneas) al tiempo que proporcione un brillo natural y saludable, la ilusión de transparencia y translucidez que imita el brillo de la piel natural. También se desea tener una partícula esférica que exhiba estas propiedades y que también se derive de recursos naturales o renovables, preferentemente de celulosa o biomasa de celulosa.

10

En un último tema, se observa que, convencionalmente, se puede conferir una carga superficial positiva a la celulosa nanocrystalina sulfatada mediante la unión covalente de una sal de alquilamonio. Por ejemplo, Gray y col. (M. Hasani, E. Cranston, G. Westman y D. Gris, *Soft Matter*, 2008, 4, 2238-2244) describen un procedimiento para crear una carga superficial positiva en la celulosa nanocrystalina mediante la unión covalente de cloruro de epoxipropiltrimetilamonio.

15

15 Esta reacción requiere condiciones básicas (pH elevado) que cambian la estructura cristalina de la celulosa nanocrystalina.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

20 Según la presente invención, se proporciona:

1. Un procedimiento para producir celulosa nanocrystalina funcionalizada, el procedimiento comprende las etapas de:

25

- (a) proporcionar celulosa,
- (b) mezclar dicha celulosa con un peróxido, produciendo de ese modo una mezcla de reacción, y
- (c) calentar la mezcla de reacción, y/o
- (c') exponer la mezcla de reacción a la radiación UV,

30

las etapas (c) y/o (c') produciendo, de ese modo, celulosa nanocrystalina carboxilada como dicha celulosa nanocrystalina funcionalizada, donde dicha celulosa nanocrystalina carboxilada está esencialmente libre de grupos sulfato superficiales.

35

2. El procedimiento del ítem 1, donde el peróxido es peróxido de hidrógeno, un peróxido orgánico o una mezcla de los mismos.

3. El procedimiento del ítem 2, donde el peróxido es peróxido de hidrógeno acuoso.

4. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 3, donde el peróxido está presente en la mezcla de reacción en una concentración de entre aproximadamente el 10 y alrededor del 40%.

40

5. El procedimiento del ítem 4, donde el peróxido está presente en la mezcla de reacción en una concentración de entre aproximadamente el 10 y alrededor del 30%.

6. El procedimiento del ítem 5, donde el peróxido está presente en la mezcla de reacción en una concentración de entre aproximadamente el 20 y alrededor del 30%.

7. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 6, donde la mezcla de reacción se calienta en la etapa (c) a una temperatura de hasta e incluyendo el reflujo.

45

8. El procedimiento del ítem 7, donde la temperatura en la etapa (c) está entre aproximadamente 50°C y el reflujo.

9. El procedimiento del ítem 8, donde la temperatura en la etapa (c) está entre aproximadamente 100°C y el reflujo.

10. El procedimiento del ítem 9, donde la temperatura en la etapa (c) es el reflujo.

11. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 10, donde la mezcla de reacción se expone, en la etapa (c'), a radiación UV en el intervalo de aproximadamente 200 a alrededor de 350 nm.

50

12. El procedimiento del ítem 11, donde la mezcla de reacción se expone en la etapa (c') a radiación UV en el intervalo de aproximadamente 260 a alrededor de 280 nm.

13. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 12, donde la mezcla de reacción está a una temperatura en el intervalo de 15 a 30°C durante la etapa (c').

14. El procedimiento del ítem 13, donde la mezcla de reacción está a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 a alrededor de 25°C durante la etapa (c').

55

15. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 14, donde la etapa (c) se lleva a cabo y la etapa (c') no.

16. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 14, donde la etapa (c') se lleva a cabo y la etapa (c) no.

17. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 14, donde las etapas (c) y (c') se llevan a cabo consecutivamente.

60

18. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 12, donde al menos parte de las etapas (c) y (c') se llevan a cabo simultáneamente.

19. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 12, donde todas las etapas (c) y (c') se llevan a cabo

simultáneamente.

20. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 19, que comprende además la etapa (d) de salificar la celulosa nanocrystalina funcionalizada, produciendo de ese modo una sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina como una celulosa nanocrystalina funcionalizada adicional.

5 21. El procedimiento del ítem 20, que comprende además la etapa (e) de cargar positivamente la superficie de la celulosa de sal de carboxilato nanocrystalino a través de las etapas de:

(e') proporcionar de una suspensión acuosa de la sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina,

10 (e'') mezclar dicha suspensión con un polielectrolito catiónico soluble en agua para formar una mezcla de reacción, y

(e'') sonicar la mezcla de reacción, produciendo, de ese modo, una suspensión acuosa de una sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina que tiene una carga superficial positiva como una celulosa nanocrystalina funcionalizada adicional.

15 22. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 21, que comprende además la etapa (f) de aislar la celulosa nanocrystalina funcionalizada.

23. El procedimiento del ítem 22, donde dicho aislamiento se lleva a cabo mediante centrifugación.

24. El procedimiento del ítem 22, donde dicho aislamiento se lleva a cabo mediante diafiltración

20 25. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 24, que comprende además la etapa (g) de secar mediante pulverización la celulosa nanocrystalina funcionalizada.

26. El procedimiento de cualquiera de los ítems 1 a 25, que comprende además la etapa (h) de reciclar peróxido in reaccionar.

27. La celulosa nanocrystalina funcionalizada producida mediante un procedimiento según cualquiera de los ítems 1 a 26, donde dicha celulosa nanocrystalina funcionalizada es celulosa nanocrystalina carboxilada o una sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina, donde dicha celulosa nanocrystalina funcionalizada está en forma de nanocristales, y donde dicha nanocrystalina carboxilada o dicha sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina está esencialmente libre de grupos sulfato superficiales.

28. La celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 27, que es celulosa nanocrystalina carboxilada.

29. La celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 27, que es una sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina.

30 30. La celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 30, que es carboxilato de sodio de celulosa nanocrystalina.

31. La celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 30, que presenta una carga superficial negativa.

32. La celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 30, que presenta una carga superficial positiva.

35 33. La celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 32, que comprende nanocristales de celulosa que tienen entre aproximadamente 2 y alrededor de 20 nm de ancho y entre aproximadamente 80 y alrededor de 250 nm de longitud.

34. La celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 33, donde los nanocristales de celulosa tienen entre aproximadamente 5 y alrededor de 10 nm de ancho y entre aproximadamente 100 y alrededor de 150 nm de longitud.

40 35. La celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 34, que está en forma de polvo seco.

36. La celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 35, en forma de partículas esféricas.

37. La celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 35 o 36, donde la celulosa nanocrystalina funcionalizada se ha secado mediante pulverización.

45 38. El uso de la celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 34 en la fabricación de una preparación cosmética.

39. El uso de la celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 29 o 30 como indicador de humedad.

40. Un indicador de humedad que comprende la celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 33.

50 41. Un indicador de humedad que comprende la celulosa nanocrystalina funcionalizada del ítem 29 o 30.

42. El uso de la celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 37 en la fabricación de una preparación cosmética.

43. El uso de la celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 35 a 37 en la fabricación de una preparación cosmética.

55 44. El uso del ítem 43, donde la celulosa nanocrystalina funcionalizada es celulosa nanocrystalina carboxilada o una sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina con una carga superficial positiva.

45. Una preparación cosmética que comprende la celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 27 a 37.

46. Una preparación cosmética que comprende la celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de los ítems 35 a 37.

60 47. La preparación cosmética del ítem 46, donde la celulosa nanocrystalina funcionalizada es celulosa nanocrystalina carboxilada o una sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina con una carga superficial positiva.

48. Un procedimiento para cargar positivamente la superficie de una celulosa nanocristalina, donde el procedimiento comprende las etapas de:

- 5 a. proporcionar una suspensión acuosa de la celulosa nanocristalina,
 b. mezclar dicha suspensión con un polielectrolito catiónico soluble en agua para formar una mezcla de reacción, y
 c. sonicar la mezcla de reacción, obteniendo de ese modo una suspensión acuosa de la celulosa nanocristalina con una carga superficial positiva.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En los dibujos adjuntos:

- la FIG. 1 es la micrografía electrónica de transmisión (TEM) de la NCC carboxilada producida en el Ejemplo 1;
 15 la FIG. 2 es el patrón de difracción de rayos X en polvo (XRD) de la NCC carboxilada producida en el Ejemplo 1;
 la FIG. 3 es el espectro FTIR de la NCC carboxilada producida en el Ejemplo 1;
 20 la FIG. 4 es la micrografía electrónica de transmisión (TEM) del carboxilato de sodio de NCC producido en el Ejemplo 2;
 la FIG. 5 es el patrón de XRD en polvo del carboxilato de sodio de NCC producido en el Ejemplo 2;
 25 la FIG. 6 es el espectro FTIR de la sal de sodio del carboxilato de sodio de NCC producido en el Ejemplo 2;
 la FIG. 7 es la micrografía electrónica de transmisión (TEM) del carboxilato de sodio de NCC producido en el Ejemplo 3;
 30 la FIG. 8 es el patrón de XRD en polvo del carboxilato de sodio de NCC producido en el Ejemplo 3;
 la FIG. 9 es el espectro de FTIR del carboxilato de sodio de NCC producido en el Ejemplo 3;
 35 la FIG. 10 es la micrografía electrónica de transmisión (TEM) de la NCC con carga positiva producida en el Ejemplo 7;
 la FIG. 11 son las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de (A) la NCC y (B) las partículas de NCC+ secadas mediante pulverización, como la preparación en el Ejemplo 8;
 40 La FIG. 12 es el espectro de reflectancia de las partículas de (A) NCC y de (B) NCC+ secadas mediante pulverización, según la preparación en el Ejemplo 8, y la del nitruro de boro, como comparación (línea de puntos).
 La FIG. 13 son las micrografías ópticas de partículas secadas mediante pulverización después de 60 días de (A) la NCC carboxilada y (B) de la NCC+, ambas preparadas en el Ejemplo 8 y dispersas en agua, acetato de etilo o aceite 45 Salacos 222.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

- 50 Pasando ahora a la invención con más detalle, se proporciona un procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada y la celulosa nanocristalina funcionalizada producida mediante ese procedimiento.

Procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada

- 55 En un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada. Este procedimiento comprende las etapas de:

- (a) proporcionar celulosa,
 60 (b) mezclar dicha celulosa con un peróxido, produciendo de ese modo una mezcla de reacción, y
 (c) calentar la mezcla de reacción, y/o

(c') exponer la mezcla de reacción a la radiación UV.

Este procedimiento aprovecha el hecho de que, tal como lo descubrieron sorprendentemente los presentes inventores, 5 los peróxidos pueden usarse para producir con éxito celulosa nanocristalina a partir de celulosa.

La celulosa proporcionada en la etapa (a) puede ser de varias fuentes. Una fuente adecuada de biomasa puede ser, por ejemplo, materiales a base de celulosa que se hayan sometido a un tratamiento extenso para eliminar la lignina (por ejemplo, papel), pulpa de madera, celulosa microcristalina, celulosa microfibrilada, etc. De manera ventajosa, la 10 fuente de celulosa puede ser biomasa vegetal en bruto, que pueden ser astillas de madera, aserrín, cartón, cáñamo, el género Linum (lino), paja de los tallos de los cereales y otras fuentes. La fuente de celulosa también puede estar en forma de polvo.

El peróxido puede ser peróxido de hidrógeno (H_2O_2), un peróxido orgánico o una mezcla de los mismos. El peróxido 15 orgánico puede ser uno de los llamados peróxidos orgánicos de Clase 5.2 (según las Clases IMO para mercancías peligrosas). Estos comprenden peróxidos con el enlace $-O-O-$ y pueden considerarse como derivados del peróxido de hidrógeno, donde uno o más de los átomos de hidrógeno son reemplazados por un grupo funcional orgánico. Estos incluyen peróxidos orgánicos de fórmula $ROOR'$, donde R es alquilo, alquioxilo, alquoxicarbonilo, arilo, ariloilo o ariloxicarbonilo y R' es H, alquilo, alquioxilo, alquoxicarbonilo, arilo, ariloilo o ariloxicarbonilo; con el alquilo, 20 alquioxilo, alquoxicarbonilo, arilo, ariloilo o ariloxicarbonilo sustituido o no. Los ejemplos no limitantes de alquilo incluyen metilo, etilo, propilo, butilo y t-butilo; los ejemplos no limitantes de alquiloilo incluyen etiloilo, propiloilo y butiloilo; los ejemplos no limitantes de alquoxicarbonilos incluyen ésteres de carbonato, tales como carbonato de etilo, carbonato de propilo, carbonato de butilo; los ejemplos no limitativos de arilo incluyen fenilo, bencilo, clorobencilo, naftilo, tienilo, indolilo; los ejemplos no limitativos de ariloilo incluyen feniloilo y naftiloilo; los ejemplos no limitativos de 25 ariloxicarbonilos incluyen ésteres de carbonato, tales como el carbonato de fenilo y el carbonato de naftilo.

Los ejemplos no limitantes de peróxidos orgánicos incluyen:

- dialquilperóxidos de la fórmula $R_1-O-O-R_1$, donde R_1 representa los mismos o diferentes grupos alquilo;
- 30 • diarilperóxidos de la fórmula $R_2-O-O-R_2$, donde R_2 representa los mismos o diferentes grupos arilo, por ejemplo, dibencilperóxido;
- hidroperóxidos de la fórmula $R_3-O-O-H$, donde R_3 es un grupo alquilo o arilo;
- ácidos peroxicarboxílicos de la fórmula $R_3-C(=O)-O-O-H$, donde R_3 es un grupo alquilo o arilo;
- diacilperóxidos de la fórmula $R_4-C(=O)-O-O-C(=O)-R_4$, donde R_4 representa los mismos o diferentes grupos alquilo 35 o arilo, por ejemplo, dibenzoilperóxido;
- peroxidicarbonatos de la fórmula $R_4-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-R_4$, donde R_4 es como se definió anteriormente, por ejemplo, di-n-propilperoxidicarbonato;
- peroxiésteres de la fórmula $R_4-O-O-C(=O)-R_4$, donde R_4 es como se definió anteriormente; y
- alquilperoxicarbonatos de la fórmula $R_4-O-O-C(=O)-O-R_4$, donde R_4 es como se definió anteriormente.

40 En las realizaciones, el peróxido orgánico es peróxido de dibenzilo o un ácido peroxicarboxílico. Preferentemente, el peróxido es o comprende H_2O_2 .

Generalmente, el peróxido en la mezcla de reacción puede estar en una concentración en el intervalo del 10 al 40%, 45 preferentemente en un 20%. Como bien sabrá el experto en la materia, cuando se usan peróxidos, especialmente en concentraciones más altas, se debe tener cuidado para evitar explosiones.

La mezcla de reacción, por lo general, también comprenderá un solvente, típicamente un solvente acuoso, generalmente agua. Cabe destacar que este solvente puede ser el solvente donde se proporciona comercialmente el 50 peróxido.

En las realizaciones, el peróxido es peróxido de hidrógeno acuoso. En estas realizaciones, el peróxido de hidrógeno acuoso en la mezcla de reacción puede estar en una concentración en el intervalo del 10 al 40%, preferentemente en un 30%, en agua.

55 Cuando se proporciona energía al sistema, mediante calentamiento o radiación UV, el peróxido hidrolizará la celulosa para proporcionar grupos carboxílicos (-COOH) que contienen celulosa nanocristalina.

En la etapa (c), la mezcla de reacción se calienta a una temperatura superior a la temperatura ambiente, hasta e 60 incluyendo el reflujo. Cabe señalar que las temperaturas más altas tienden a acelerar la reacción. En las realizaciones, esta temperatura está entre aproximadamente 50°C y el reflujo (esto último dependiendo de la masa de material

celulósico en el matraz y la concentración inicial del peróxido de hidrógeno). Preferentemente, esta temperatura está entre aproximadamente 70°C y el reflujo. Más preferentemente, esta temperatura es el reflujo.

En la etapa (c'), la mezcla de reacción se expone a radiación ultravioleta (UV). Esta radiación UV puede estar en el 5 intervalo de aproximadamente 200 a alrededor de 350 nm, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 260 a alrededor de 280 nm. La radiación de longitud de onda más corta ofrece una mayor probabilidad de ruptura de enlaces. Dosis más grandes (el producto de la intensidad y el tiempo) darán una mayor probabilidad de ruptura de enlaces.

10 La exposición a los rayos UV se puede llevar a cabo a una temperatura alrededor o ligeramente por debajo o por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 15 a 30°C, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 20 a alrededor de 25°C. Sin embargo, la exposición a los rayos UV también puede efectuarse a temperaturas más altas. En otras palabras, las partes o la totalidad de las etapas (c) y (c') pueden llevarse a cabo simultáneamente. Por supuesto, las etapas (c) y (c') también pueden llevarse a cabo consecutivamente (en 15 cualquier orden). Alternativamente, solo se puede llevar a cabo una de las etapas (c) y (c').

Durante las etapas (c) y (c'), es preferible que la mezcla de reacción se agite, ya que esto homogeneiza la mezcla de reacción y, de ese modo, facilita la reacción.

20 Las etapas (c) y (c') típicamente duran entre aproximadamente 30 minutos y alrededor de 12 horas. Pueden durar, por ejemplo, aproximadamente 8 horas. La longitud de las etapas (c) y (c') dependerá del rendimiento deseado, la fuente de celulosa utilizada, la temperatura de la mezcla de reacción y la intensidad de la radiación UV. Por ejemplo, puede requerir hasta 8 horas para producir NCC calentando peróxido en la ausencia de luz UV. Puede requerir 12 horas o más para convertir la biomasa en NCC a partir de peróxido, cuando la mezcla se irradia con luz UV sola a temperatura 25 ambiente.

De manera ventajosa, las etapas (c) y (c') se llevan a cabo en la ausencia de:

- ácidos minerales (tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido peroximonosulfúrico, mezcla 30 de ácido nítrico y acético),
- ácidos orgánicos distintos de los ácidos peroxicarboxílicos anteriores (como el ácido acético, el ácido dietilentriaminopentaacético),
- persulfatos inorgánicos (como el persulfato de amonio),
- álcalis,
- 35 • cianuro,
- polioxometallatos, y/o
- cationes metálicos.

Celulosa nanocristalina carboxilada

40 La celulosa nanocristalina funcionalizada producida mediante el procedimiento anterior tiene grupos carboxílicos superficiales (-COOH) y, en lo sucesivo, también se la denominará celulosa nanocristalina carboxilada o como la "forma ácida". Dicha funcionalización puede ser ventajosa, ya que estos grupos son mangos convenientes para una modificación química adicional. Además, a menos que se modifique más, la celulosa nanocristalina carboxilada 45 producida mediante el procedimiento anterior está esencialmente libre de grupos sulfato superficiales, que se introducen más bien mediante otros procedimientos a fin de producir celulosa nanocristalina.

Típicamente, la celulosa nanocristalina carboxilada producida mediante el procedimiento anterior se compone de nanocristales de celulosa que tienen dimensiones de ancho de 2 a 20 nm y una longitud de 80 a 250 nm, por ejemplo, 50 un ancho de 5 a 10 nm y una longitud de 150 a 200 nm.

Típicamente, la celulosa nanocristalina carboxilada se obtiene como un precipitado en agua (que se usa como solvente de reacción). A continuación, se puede aislar/purificar, secar mediante pulverización o modificar. Todas estas opciones se describirán a continuación.

55 En un aspecto, la presente invención proporciona celulosa nanocristalina carboxilada producida mediante el procedimiento anterior y que es como se describió anteriormente.

Etapa adicional opcional (d) - Salificación

60 En las realizaciones, el procedimiento de la invención comprende además la etapa (d) de salificar la celulosa nanocristalina carboxilada como se produjo anteriormente para producir una sal de carboxilato de celulosa

nanocristalina como una celulosa nanocristalina funcionalizada adicional.

Dicha sal es preferentemente una sal de metal alcalino y la NCC funcionalizada producida es una sal de carboxilato de metal alcalino de celulosa nanocristalina.

5 La salificación se puede lograr, por ejemplo, haciendo reaccionar los grupos carboxílicos en la celulosa nanocristalina funcionalizada con una base adecuada. Por ejemplo, el hidróxido de sodio transformará al menos parte de los grupos carboxílicos (-COOH) de la celulosa nanocristalina carboxilada en carboxilato de sodio (-COO⁻Na) (en lo sucesivo, a esta NCC específica se la denominará sal de carboxilato de sodio de celulosa nanocristalina).

10 *Sales de carboxilato de celulosa nanocristalina*

Las sales de carboxilato de celulosa nanocristalina, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, tales como la sal de sodio, por ejemplo, se obtienen típicamente en forma de suspensiones en agua (que se usa como solvente de 15 reacción).

Estas sales generalmente tienen una carga superficial negativa.

Generalmente están en forma de nanocristales de celulosa que tienen aproximadamente las mismas dimensiones que 20 las analizadas anteriormente.

Estas sales de carboxilato de celulosa nanocristalina además se pueden aislar/purificar, secar mediante pulverización o modificar. Todas estas opciones se describirán a continuación.

25 En un aspecto, la presente invención proporciona sales de carboxilato de celulosa nanocristalina producidas por el procedimiento anterior y que son como se describieron anteriormente.

Etapa adicional opcional (e) - Carga positiva de la superficie

30 En las realizaciones, el procedimiento de la invención comprende además la etapa (e) de cargar positivamente la superficie de las sales de carboxilato de celulosa nanocristalinas anteriores. Esto se puede lograr mediante:

(e') proporcionar de una suspensión acuosa de la sal de carboxilato de celulosa nanocristalina,

35 (e'') mezclar dicha suspensión con un polielectrolito catiónico soluble en agua para formar una mezcla de reacción, y

(e''') sonicar la mezcla de reacción, obteniendo de ese modo una suspensión de una sal de carboxilato de celulosa nanocristalina que tiene una carga superficial positiva como una celulosa nanocristalina funcionalizada adicional.

40 Con respecto a la etapa (e'), debe tenerse en cuenta que, cuando corresponda, la suspensión acuosa proporcionada puede ser la obtenida de la etapa (d). En otras palabras, el producto de la etapa (d) puede usarse directamente en la etapa (e').

45 Los ejemplos de polielectrolitos catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, especies de policuaternio que son conocidas, por ejemplo, en la industria de productos para el cuidado personal. Los policuaternios se identifican como policuaternios-1, -2, -4, -5 a -20, -22, -24, -27 a -37, -39, -42, -44 a -47. Un policuaternio preferido es el cloruro de polidialidimetilamonio (PDDA, también llamado policuaternio-6). Otros polímeros catiónicos incluyen poli(etilenimina), pol-L-lisina, polí(amidoamina)s y polí(amino-co-éster)es.

50 El avance de la reacción puede estar seguido por el monitoreo del potencial zeta, como se muestra en el Ejemplo 7 a continuación.

Este procedimiento aprovecha la fuerte unión electrostática entre el polielectrolito catiónico soluble en agua y los 55 grupos superficiales de carboxilato aniónico.

Este procedimiento es útil porque para algunas aplicaciones, puede ser deseable cambiar el potencial de la superficie a fin de que tengan una carga superficial positiva. De hecho, en algunos casos puede ser beneficioso tener celulosa nanocristalina con un potencial positivo.

60 Este procedimiento también es útil porque da como resultado una suspensión acuosa donde se invierte la carga superficial sin disminuir la dispersabilidad de la celulosa nanocristalina. De hecho, con respecto a la celulosa

nanocristalina, y en particular con respecto al anión carboxilato de celulosa nanocristalina, existe la necesidad de dispersar los nanocristalitos individuales. De hecho, la dispersión a una escala tan pequeña es deseable porque:

- 5 a. se sabe bien que las propiedades mecánicas de los compuestos (como los compuestos de polímeros) dependen del grado de dispersión;
- b. los nanocristales pueden recubrirse o modificarse de manera más efectiva cuando se proporcionan nanocristalitos individuales; y
- c. las películas sólidas que comprenden compuestos de nanocristalitos individuales y otros componentes como los polímeros se pueden producir en formas ópticamente transparentes, mientras que no es posible producir un estado 10 de película sólida nanocompuesta transparente a partir de celulosa nanocristalina agregada.

Sales de carboxilato de celulosa nanocristalina con una carga superficial positiva

El procedimiento anterior produce suspensiones acuosas de una sal de carboxilato de celulosa nanocristalina con una 15 carga superficial positiva. Más específicamente, la sal de carboxilato de celulosa nanocristalina con una carga superficial positiva está en forma de nanocristalitos de celulosa individuales donde la superficie de los nanocristalitos se ha vuelto positiva. Como la sal de carboxilato de celulosa nanocristalina de partida tenía una carga superficial negativa, esto significa que la carga superficial se ha invertido.

20 La sal de carboxilato de celulosa nanocristalina con una carga superficial positiva puede aislarse/purificarse o secarse mediante pulverización. Ambas opciones se describirán a continuación.

En un aspecto, la presente invención proporciona una sal de carboxilato de celulosa nanocristalina con una carga 25 superficial positiva, producida mediante el procedimiento anterior y que es como se describió anteriormente.

El procedimiento para cargar positivamente la superficie no está limitado

El procedimiento anterior para cargar positivamente la superficie de celulosa nanocristalina funcionalizada no se limita a las sales de carboxilato de celulosa nanocristalina descritas en las secciones anteriores. Otros tipos de celulosa 30 nanocristalina, especialmente los que tienen una carga negativa, se pueden convertir a una carga positiva. Un ejemplo de otra celulosa nanocristalina incluye la celulosa nanocristalina sulfatada y también la celulosa nanocristalina carboxilada preparada mediante otros procedimientos tales como la oxidación TEMPO.

En tales casos, el procedimiento para cargar positivamente la superficie de una celulosa nanocristalina comprende las 35 etapas de:

- a. proporcionar una suspensión acuosa de la celulosa nanocristalina,
- b. mezclar dicha suspensión con un polielectrolito catiónico soluble en agua para formar una mezcla de reacción,
- 40 y
- c. sonicar la mezcla de reacción, obteniendo de ese modo una suspensión acuosa de una celulosa nanocristalina con una carga superficial positiva.

Etapa adicional opcional (f) - Aislamiento

45 Típicamente, como se vio anteriormente, la celulosa nanocristalina funcionalizada se obtiene como un precipitado o, en el caso de las sales de carboxilato, con una carga superficial positiva o negativa, como suspensiones de partículas sólidas en un líquido.

En todos los casos, en las realizaciones, el procedimiento comprende además la etapa (f) aislar la celulosa 50 nanocristalina funcionalizada. Este aislamiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante centrifugación o diafiltración.

Esta etapa tiene la ventaja adicional de purificar la celulosa nanocristalina funcionalizada.

55 La etapa (f) puede efectuarse después de una o más de las etapas (c), (c'), (d) y (e) y/o entre cualquiera de estas etapas. De hecho, puede ser deseable efectuar la etapa (f) para purificar un producto final y/o purificar un producto entre su uso en una de las etapas opcionales descritas en esta invención. Por lo tanto, la etapa (f) se puede efectuar varias veces, en diferentes etapas del procedimiento de la invención.

60 La etapa adicional opcional (g) - Secado mediante pulverización

En otras realizaciones, el procedimiento comprende además la etapa (g) de secar mediante pulverización la celulosa

nanocristalina funcionalizada.

La etapa (g) se puede efectuar después de la etapa (c), (c'), (d), (e) o (f) o entre cualquiera de estas etapas. Preferentemente, se efectúa después de una de estas etapas, no entre estas etapas. De hecho, como se analiza a continuación, el secado mediante pulverización produce partículas sólidas con características deseables. Por lo tanto, es preferible efectuar la etapa (g) en último lugar, a fin obtener un producto final que incorpore estas características deseables.

Como se indicó anteriormente, la celulosa nanocristalina funcionalizada preparada por el procedimiento anterior se obtiene típicamente como una suspensión acuosa (para sales de carboxilato con cambio superficial positivo o negativo) o como un precipitado en agua (para la forma ácida). Es deseable tener un procedimiento para obtener formas de polvo seco de estos productos.

Las formas secas en polvo se pueden obtener mediante un procedimiento al que se denomina secado mediante pulverización. En este procedimiento, se usa una bomba de alimentación para impulsar una suspensión fluida de la celulosa nanocristalina hacia una cámara de secado. Antes de llegar a la cámara, el fluido se mezcla brevemente con aire caliente, que se ha calentado a una temperatura de entrada (T_{en}), antes de ser rociado a través de una boquilla específicamente diseñada para crear pequeñas gotas. El tamaño de la gota se controla mediante la presión de entrada.

La alta temperatura dentro de la cámara de secado, combinada con la expulsión a alta presión de un aerosol de microgotas, provoca una evaporación casi instantánea del líquido, depositando un polvo seco muy fino. Para extraer el vapor de agua caliente y las partículas finas de la cámara de secado a una región llamada ciclón, se utiliza un ventilador u otra fuente de vacío moderado. En el ciclón, las partículas de celulosa nanocristalina se separan del gas. El vapor de agua se expulsa del sistema, mientras que las partículas se recogen.

Típicamente, el polvo de celulosa nanocristalina carboxilada obtenido, por consiguiente, es de color blanco. En cambio, la celulosa nanocristalina producida según las enseñanzas del documento WO2011/072365 es marrón.

Una ventaja del secado mediante pulverización de celulosa nanocristalina es que el producto se concentra como un polvo. Esto hace que sea más fácil envasar, enviar, almacenar y usar el material.

Otra ventaja del secado mediante pulverización, en el caso de la celulosa nanocristalina carboxilada o las sales carboxiladas de celulosa nanocristalina (con una carga superficial positiva o negativa), es que los nanocristalitos pueden agregarse en partículas esféricas cuyo diámetro puede controlarse mediante variables de procedimiento como presión y temperatura en la unidad de secado mediante pulverización. En ciertas aplicaciones comerciales, como la creación de excipientes para la industria farmacéutica o la producción de algunos productos cosméticos que se basan en una "sensación" mejorada y propiedades ópticas que mejoran la apariencia del color de la piel y la apariencia de la reducción de arrugas, se desean las partículas esféricas.

Celulosa nanocristalina funcionalizada en forma de polvo seco

El secado mediante pulverización anterior produce celulosa nanocristalina funcional (el ácido de y las sales de carboxilato con carga superficial positiva o negativa) en forma de polvo seco. Más específicamente, la celulosa nanocristalina funcional está en forma de partículas esféricas. El diámetro de estas partículas y su distribución de diámetro pueden controlarse.

En un aspecto, la presente invención proporciona celulosa nanocristalina funcionalizada en forma de polvo seco, producida mediante el procedimiento anterior y que es como se describió anteriormente.

Etapa adicional opcional (h) - Reciclaje de peróxido sin reaccionar

En las realizaciones, el procedimiento comprende además la etapa (h) de reciclar peróxido sin reaccionar. Este peróxido sin reaccionar es el peróxido que no se ha consumido en la preparación de la celulosa nanocristalina funcionalizada. Por ejemplo, este peróxido se puede reutilizar en el procedimiento descrito anteriormente.

La etapa (h) se puede efectuar independientemente de la presencia o ausencia de todas y cada una de las etapas opcionales analizadas anteriormente. Puede efectuarse tan pronto como el peróxido haya desempeñado su papel en la reacción para formar la celulosa nanocristalina funcionalizada a partir de la celulosa de partida.

Ventajas del procedimiento de la invención

Como se analizó anteriormente, el procedimiento de la invención produce ventajosamente celulosa nanocristalina funcionalizada con grupos carboxílicos superficiales (-COOH), que pueden modificarse.

Además, en las realizaciones, el procedimiento de la invención puede presentar una o más de las siguientes ventajas.

- Permite producir NCC carboxilada en una sola etapa. (Es posible que se necesite más purificación).
- 5 ● Se ha reducido el impacto negativo en el medio ambiente.
- Es rentable.
- Está libre de cloro y fosfatos.
- No usa compuestos inorgánicos ni iones. De hecho, a diferencia de los peróxidos inorgánicos (persulfato de amonio, por ejemplo) que producen sulfato y otros iones inorgánicos después de la reacción, el presente procedimiento produce
- 10 solo agua como el principal producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, no requiere el tratamiento de contaminantes como iones inorgánicos.
- No requiere ácidos concentrados. Por consiguiente, no requiere el tratamiento de contaminantes ni la gestión de residuos asociados al uso de ácidos. También hay menos problemas de seguridad relacionados con el uso del presente procedimiento.
- 15 ● Ha reducido los costos de la recuperación de energía.
- No requiere catalizadores inorgánicos para oxidar la biomasa.
- No requiere el procesamiento previo de la fuente de celulosa. De hecho, a diferencia de los procedimientos de hidrólisis ácida de la técnica anterior, no requiere purificación (por explosión de vapor o por blanqueo, por ejemplo) del material celulósico de biomasa. El uso de biomasa cruda puede reducir el costo de producción de NCC.

20

Aplicaciones potenciales

Indicadores de humedad - Iridiscencia

25 Las sales de carboxilato de celulosa nanocrystalina anteriores pueden exhibir iridiscencia; véase el Ejemplo 6 a continuación. Esto sugiere que podrían encontrar aplicaciones, por ejemplo, en forma de películas secas y húmedas, como indicadores de humedad, por ejemplo, para alimentos y productos farmacéuticos.

Por lo tanto, en un aspecto de la invención, se proporciona un indicador de humedad que comprende la celulosa 30 nanocrystalina funcionalizada anterior y, más específicamente, las sales de carboxilato con la carga superficial negativa.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de estas celulosas nanocrystalinas funcionalizadas, por ejemplo, en forma de películas secas o películas húmedas, como indicadores de humedad.

35

Cosmética

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una preparación cosmética que comprende la celulosa nanocrystalina funcional anterior. Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de estas celulosas 40 nanocrystalinas funcionalizadas en la fabricación de una preparación cosmética.

De hecho, se pueden lograr propiedades y efectos deseables mediante una composición que comprende la celulosa nanocrystalina funcionalizada de la invención y de manera más preferente que en la forma de partículas esféricas obtenidas por secado mediante pulverización. Estas pueden actuar como difusores, reflectores y refractores. 45 Preferentemente, las partículas esféricas, ya sea de la forma ácida o de las sales de carboxilato con una carga superficial positiva, deben ser dispersables tanto en agua como en ingredientes utilizados para formular preparaciones cosméticas. Tal preparación puede ser, por ejemplo, una base, un brillo, un esmalte de uñas y un lápiz labial.

50

Definiciones
Se debe interpretar que el uso de los términos "un", "uno", "una" y "el" y "la" y referentes similares en el contexto de la descripción de la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) incluye tanto el singular como el plural, salvo que se indique lo contrario en la presente invención o que el contexto lo contradiga claramente.

55 Se debe considerar que las expresiones "que comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" son expresiones abiertas (es decir, que significan "que incluye, pero no se limita a"), a menos que se indique lo contrario.

Se pretende que la mención de intervalos de valores en la presente invención sirva solamente como un procedimiento abreviado para referirse individualmente a cada valor independiente comprendido en el intervalo, a menos que se 60 indique lo contrario en la presente invención, y cada valor separado se incorpora a la memoria descriptiva como si se mencionara individualmente en la presente invención. Todos los subconjuntos de valores dentro de los intervalos también se incorporan en la memoria descriptiva como si se mencionaran individualmente en este documento.

De manera similar, en la presente invención se pretende que una estructura química general con diversos sustituyentes y diversos radicales enumerados para estos sustituyentes sirva como un procedimiento abreviado de referirse individualmente a todas y cada una de las moléculas obtenidas mediante la combinación de cualquiera de los radicales para cualquiera de los sustituyentes. Cada molécula individual se incorpora en la memoria descriptiva como si se recitara individualmente en esta solicitud. Además, todos los subconjuntos de moléculas dentro de las estructuras químicas generales también se incorporan en la memoria descriptiva como si se mencionaran individualmente en este documento.

10 Todos los procedimientos descritos en la presente invención se pueden efectuar en cualquier orden adecuado, a menos que se indique lo contrario en la presente invención o que el contexto lo contradiga claramente.

El uso de todos y cualquiera de los ejemplos o las expresiones de ejemplo (por ejemplo, "como"), que se proporcionan en la presente invención, simplemente pretende aclarar mejor la invención y no presenta una limitación al alcance de 15 la invención, a menos que se reivindique lo contrario.

No se debe interpretar ninguna expresión de la memoria descriptiva como indicación de que algún elemento no reivindicado sea esencial para la puesta en práctica de la invención.

20 En la presente, la expresión "alrededor de" tiene su significado ordinario. En las realizaciones, puede significar más o menos el 10% o más o menos el 5% del valor numérico calificado.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente invención tienen el mismo significado que entienden normalmente los expertos en la materia a la que pertenece la presente invención.

25 Por cuestiones de certeza, debe tenerse en cuenta que:

- alquilo es alquil-C(=O)-,
- arilo es arilo-C(=O)-,
- 30 • alquiloxicarbonilo es alquil-O-C(=O)-, y
- ariloxicarbonilo es aril-O-C(=O)-.

En esta invención, los términos "alquilo"; tienen su significado ordinario en la técnica. Cabe señalar que, a menos que se especifique lo contrario, la cadena de hidrocarburos de los grupos alquilo puede ser lineal o ramificada. Además, a 35 menos que se especifique lo contrario, estos grupos pueden contener entre 1 y 18 átomos de carbono, más específicamente entre 1 y 12 átomos de carbono, entre 1 y 6 átomos de carbono, entre 1 y 3 átomos de carbono, o contener 1 o 2 átomos de carbono.

En esta invención, los términos "arilo"; tienen su significado ordinario en la técnica. Cabe señalar que, a menos que 40 se especifique lo contrario, los grupos arilo pueden contener entre 5 y 30 átomos, incluyendo carbono y heteroátomos, preferentemente sin heteroátomos, más específicamente entre 5 y 10 átomos, o contener 5 o 6 átomos

Otros objetos, ventajas y características de la presente invención se harán más evidentes al leer la siguiente descripción no restrictiva de realizaciones específicas de la misma, dada a modo de ejemplo solo con referencia a los 45 dibujos adjuntos.

DESCRIPCIÓN DE LA REALIZACIÓN ILUSTRATIVA

La presente invención se ilustra con más detalles mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

50 **Materiales:** El peróxido de hidrógeno (30 y 50%) se obtuvo de Fisher Chemicals (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA). Se obtuvieron láminas de fibra de abeto de madera blanda (Temalfa93) de Tembec Inc., Temiscamingue, QC, Canadá. Se obtuvieron muestras de aserrín como producto de desecho de la molienda de madera blanda.

55 Ejemplo 1: Producción de NCC carboxilada a partir de aserrín

Una solución del 30% de H₂O₂ en agua (250 ml) se sometió al reflugo a 115°C. Se agregaron 20 g de aserrín a la solución líquida de H₂O₂ y la mezcla se agitó vigorosamente durante 8,5 horas. La suspensión fue inicialmente de color marrón, pero se volvió blanca durante la reacción. La suspensión blanca de NCC carboxilada se asentó después 60 de que se detuvo la reacción. A continuación, se agregaron 250 mL de agua destilada a la mezcla, a temperatura ambiente. La NCC carboxilada se purificó, a continuación, mediante una centrifugación repetida, descartando el sobrenadante entre las etapas (véase el Ejemplo 4).

Las dimensiones de las partículas de NCC carboxilada se determinaron mediante TEM (FIG. 1) después de la tinción con acetato de uranilo. Las dimensiones largas estaban en el intervalo de 150 a 200 nm, con anchos en el intervalo de 5 a 10 nm.

5

La XRD de gran angular (FIG. 2) reveló que el espacio d se asemeja al de la celulosa cristalina I.

El espectro FTIR de la NCC carboxilada producida (FIG. 3) exhibe una banda asociada al modo de estiramiento del ácido carboxílico (C=O) a 1732 cm⁻¹.

10

Ejemplo 2: Producción de carboxilato de sodio de NCC a partir de Temalfa93

Una solución del 30% de H₂O₂ en agua (250 ml) se sometió al refluo a 115°C. Se cortó una lámina de fibra de abeto de madera blanda (Temalfa93) en tiras de 1 cm x 5 cm. Se agregaron 20 g de estas tiras de celulosa a la solución de H₂O₂. La mezcla se agitó vigorosamente durante 8 horas. Esta reacción produjo una suspensión blanca de NCC que se estabilizó cuando se detuvo la agitación. A continuación, se agregaron 250 mL de agua destilada a la mezcla, a temperatura ambiente. Después, la NCC carboxilada se purificó mediante diafiltración y se salificó como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

20 Las dimensiones de las partículas de NCC se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (FIG. 4) después de la tinción con acetato de uranilo. Las dimensiones largas estaban en el intervalo de 150 a 200 nm, con anchos en el intervalo de 5 a 10 nm.

La XRD de gran angular (FIG. 5) revela que el espacio d se asemeja al de la celulosa cristalina I.

25

El espectro FTIR (FIG. 6) del carboxilato de sodio de NCC producido exhibe una banda asociada al modo de estiramiento C=O a 1600 cm⁻¹.

Ejemplo 3: Producción de carboxilato de sodio de NCC a partir de Temalfa93, con luz UV

30 Se agregaron 10 g de Temalfa93, cortado en tiras de 1 cm x 5 cm, a una solución a temperatura ambiente del 30% de H₂O₂ en agua (250 ml). A continuación, se usó una fuente de luz UV (longitud de onda de 220 a 260 nm sin filtrar; lámpara de arco Oriel, modelo 87530; fuente de alimentación Oriel 68811) para irradiar la solución directamente desde arriba, bajo aire atmosférico, mientras se agitaba la mezcla vigorosamente durante 12 horas. Posteriormente, la fuente 35 de luz se apagó. Después, la NCC carboxilada se purificó mediante diafiltración y se salificó como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

Las dimensiones de las partículas de NCC se determinaron mediante TEM (FIG. 7) después de la tinción con acetato de uranilo. Las dimensiones largas estaban en el intervalo de 150 a 200 nm, con anchos en el intervalo de 5 a 10 nm.

40

La XRD de gran angular (FIG. 8) revela que el espacio d se asemeja al de la celulosa cristalina I.

El espectro FTIR (FIG. 9) del carboxilato de sodio de NCC producido exhibe una banda asociada al modo de estiramiento C=O a 1600 cm⁻¹.

45

Ejemplo 4: Purificación de NCC carboxilada mediante centrifugación, seguida de salificación

La suspensión de reacción se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante se decantó y el sedimento se volvió a suspender en agua destilada. Se efectuaron ciclos repetidos de centrifugación/lavado hasta que una 50 cantidad significativa del material permaneció suspendida.

A continuación, se llevó el pH a 7 usando una solución de NaOH 1 M, que produjo la sal de sodio del carboxilato y dio a los nanocristales una carga negativa.

55 Esta suspensión se sonicó, a continuación, durante 2 x 5 minutos (sonificador VCX130, Vibracell Sonics and Materials, Inc., Danbury, CT, EE.UU.) A una potencia de salida del 80% para producir una suspensión viscosa de carboxilato de sodio de celulosa nanocristalina, típicamente del 1 al 2% en p/v. Se descubrió que los rendimientos estaban entre el 20 y el 50%, dependiendo de la fuente de celulosa.

Ejemplo 5: Purificación de NCC carboxilada mediante diafiltración, seguida de salificación

La suspensión de reacción se pasó a través de una unidad de diafiltración (bomba peristáltica Masterflex, modelo No.

7526-00; filtro de Spectrum Labs, corte de 100 kDa). La diafiltración se efectuó hasta que la conductividad del permeado fue inferior a 30 μ S.

A continuación, se llevó el pH a 7 con NaOH 1 M para crear la sal de sodio del carboxilato y dar a los nanocristales 5 una carga negativa.

Esta suspensión se sonicó, a continuación, durante 2 x 5 minutos (sonicador VCX130, Vibracell Sonics and Materials, Inc., Danbury, CT, EE.UU.) A una potencia de salida del 80% para producir una suspensión viscosa de carboxilato de sodio de celulosa nanocrystalina, típicamente del 1 al 2% en p/v. Se descubrió que los rendimientos estaban entre el 10 20 y el 50%, dependiendo de la fuente de celulosa.

Ejemplo 6: Iridiscencia de películas secas y húmedas

Cuando la forma de sal de sodio de la celulosa nanocrystalina purificada (del Ejemplo 5) se suspendió en agua de 15 manera que el contenido de sólidos era del orden del 2,5% p/v, la suspensión fluida se separó en una fase isotrópica y una anisotrópica. Estas fases se pueden distinguir viendo la suspensión a través de polarizadores cruzados o a simple vista. Se determinó que la fase anisotrópica tenía las propiedades de un cristal líquido nemático quiral. Una de las propiedades de la fase de cristal líquido fue que la suspensión manifiesta iridiscencia de luz visible, un fenómeno de viaje de color donde las longitudes de onda de luz seleccionadas se reflejan desde el cristal líquido.

20 Cuando una suspensión de la sal de sodio de celulosa nanocrystalina carboxilada se fundió como una película y se dejó secar al aire, se observó que la suspensión progresaba a través de varios cambios de color, a través del espectro de color, de rojo a azul. Las películas secas eran transparentes a la vista. La luz se reflejaba desde la película seca en la región de las longitudes de onda ultravioleta. La microscopía electrónica de barrido reveló que la película seca 25 presentaba una estructura de capa periódica (laminar). La evolución del color a medida que el agua se evaporaba de la suspensión se produjo independientemente de si la suspensión se derivaba únicamente de la fase anisotrópica o de una combinación de las fases anisotrópica e isotrópica. Se observó que, tras exponer una película seca e incolora para el ojo al agua, la misma expresaba una iridiscencia que se extendía de azul a rojo (*es decir*, a través del intervalo espectral de color visible). Tales cambios en el color ocurrieron de manera reversible.

30 **Ejemplo 7: Producción de NCC cargada positivamente (NCC+)**

Una suspensión de 1 litro de la sal de carboxilato de NCC (como se preparó anteriormente) en agua (0,5% p/v, 5 g) se equipó con una barra de agitación y un sonicador de sonda VCX130 Vibra-cell Sonics. La suspensión se agitó y la 35 sonicación se encendió al 100% de salida. Inmediatamente después de esto, se agregaron rápidamente 20 ml de una solución de PDPA (Mw < 100 kDa) en agua (3,5% p/v, 0,7 g) de una vez a la suspensión de NCC carboxilada. La sonicación continuó durante 40 minutos, a fin de producir una suspensión viscosa estable.

Este producto se purificó mediante diafiltración, usando un filtro de corte MW de 10 kDa hasta que la conductividad 40 del permeado fue < 20 μ S. Esto produjo una suspensión translúcida estable de partículas de NCC cargadas positivamente (NCC+).

La conversión de la carga negativa en carga positiva en la superficie de la sal de carboxilato de celulosa nanocrystalina 45 fue seguida por el monitoreo del potencial zeta. Por ejemplo, tras el agregado del 14% de PDPA en relación con la sal de carboxilato del peso de la celulosa nanocrystalina, el potencial zeta cambió de -42 mV a +59 mV. El producto resultante fue una suspensión acuosa de nanopartículas dispersadas individualmente con un diámetro efectivo de 131 nm, como lo demuestra la dispersión dinámica de la luz (DLS), también se usó una TEM para mostrar el tamaño de la NCC+ con una longitud promedio de 198 \pm 27 nm (FIG. 10). Es importante destacar que la TEM mostró nanopartículas individuales preparadas de esta manera.

50 **Ejemplo 8: Secado mediante pulverización de suspensiones de NCC**

El secado mediante pulverización se efectuó utilizando un secador mediante pulverización SD 3.5 Pilot Plant en el sitio, en Techni Process North America Inc. La temperatura de entrada se ajustó a 175°C, con una temperatura de 55 salida de 68°C. La presión del aire comprimido se ajustó a 50 psi, lo que dio como resultado aproximadamente 10 l/h de flujo de alimentación al secador. Los polvos se produjeron por secado mediante pulverización de suspensiones acuosas de NCC carboxilada (4% p/v) y NCC⁺ (0,75% p/v).

Se tomaron imágenes por SEM del tamaño y la forma esférica de los polvos secados mediante pulverización (FIG. 11 60 A y B). Los intervalos de tamaño fueron de 2,1 a 8,7 μ m para la cNCC y de 1 a 3,6 μ m para la NCC⁺.

Los espectros de reflectancia de los polvos (FIG. 12 A y B) muestran una alta reflectancia sobre la región visible. A

modo de comparación, también se proporciona la reflectancia del nitruro de boro.

Las partículas secadas mediante pulverización de NCC+ y NCC carboxilada se dispersaron por separado en agua, acetato de etilo o aceite Salacos 222. En todos los casos, ambas categorías de partículas conservan su forma esférica 5 en cada uno de los medios solventes (FIG. 13 A y B). La versión NCC+ exhibió una mayor estabilidad contra la sedimentación en el ingrediente cosmético (Salacos 222). Esto indica una ventaja de adsorber el polímero catiónico en la superficie de las partículas individuales de NCC antes del secado mediante pulverización, ya que las partículas resultantes son más dispersables y estables en el medio de aceite cosmético.

10 El alcance de las reivindicaciones no debería verse limitado por las modalidades preferidas establecidas en los ejemplos, sino que se le debería dar la interpretación más amplia en coherencia con la descripción en su totalidad.

BIBLIOGRAFÍA

15 La presente descripción se refiere a una serie de documentos:

Publicación de patente internacional WO00/15720.

Publicación de patente internacional WO2011/072365.

Patente de los Estados Unidos No. 6.238.521.

20 Patente de los Estados Unidos No. 8.541.352.

Babadagli T., Boluk, Y. (2005). *Journal of Colloid and Interface Science*, 282 162.

Bai, W., Holbery, J., Li, K. (2009). *Cellulose* 16, 455.

Baranoski G. and Krishnaswamy A., An Introduction to Light Interaction with Human Skin, *Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA)* XI, No. 1, 2004, 33-60.

25 Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. (2005). *Biomacromolecules*, 6, 1048.

Dong, X M., Revol, J.-F., Gray, D.G. (1998). *Cellulose*, 5, 19

Dufresne, A. (2010). *Molecules*, 15, 4111.

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil F., Rochas, C. (2008). *Biomacromolecules*, 9, 57-65.

30 Filpponen, I., Argyropoulos, D. (2010). *Biomacromolecules*, 11, 1060.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. (2010). *Chemical Reviews*, 110, 3479.

Hasani M., Cranston E., Westman G. y Gray D., *Soft Matter*, 2008, 4, 2238-2244.

Heath, L., Thielemans, W. (2010). *Green Chemistry*, 12, 1448.

Holt, B., Stoyanov, S., Pelan, E., Paunov, V. (2010). *J. Mater. Chem.*, 20, 10058.

35 Iwamoto, S., Kai, W. H., Isogai, A., Iwata, T. (2009). *Biomacromolecules*, 10, 2571.

Jiang, F., Esker, A. R., Roman, M. (2010). *Langmuir*, 26, 17919.

Leung, C., Luong, J., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K., Mahmoud, K., Rho, D., (2011) Publicación de patente internacional WO 2011/072365 A1, publicada el 23 de junio de 2011.

Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M. (2005). *Macromolecules*, 38, 1665.

40 Nickerson, R., Habrle, J. (1947). *Industrial & Engineering Chemistry*, 39, 1507.

Nishikata y col., *Cosmetics and Toiletries*, 112, 39-55, 1997.

Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K. (2004) *Macromolecules*, 37, 7683.

Oksman, K., Bodesman, D., Syre, P. (2008) Publicación de patente de los Estados Unidos 2008/01087721 A1, publicada el 8 de mayo de 2008.

45 Peng, B. Dhar, N., Liu, L., Tam, K. (2010). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 9999, 1.

Revol, J.-F., Bradford, H., Marchessault, R.H., Gray, D.G. (1992). *Int. J. Biol Macromol.* 14, 1, 70.

Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F., Argyropoulos, D. S. (2011). *Journal of Materials Science*, 46, 7344.

Suchy, M., Argyropoulos, D S. (2002). *TAPPI Journal*, 1, 1.

50 Wong, A., Chiu, C. Publicación de patente internacional WO 94/05851, publicada el 17 de marzo de 1994.

Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragon, I., Ganan, P. (2007). *Cellulose*, 14, 585.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir celulosa nanocristalina funcionalizada en forma de nanocristales, donde el procedimiento comprende las etapas de:

- 5 (a) proporcionar celulosa,
 (b) mezclar dicha celulosa con un peróxido, produciendo de ese modo una mezcla de reacción, y
 (c) calentar y/o (c') exponer a radiación UV la mezcla de reacción que contiene la celulosa y el peróxido hasta la hidrólisis y oxidación de la celulosa en celulosa nanocristalina carboxilada,

10 produciendo de ese modo, las etapas (c) y/o (c'), celulosa nanocristalina carboxilada en forma de dicha celulosa nanocristalina funcionalizada, donde dicha celulosa nanocristalina carboxilada está esencialmente libre de grupos sulfato superficiales.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el peróxido es peróxido de hidrógeno, un peróxido orgánico o una mezcla de los mismos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde el peróxido está presente en la mezcla de reacción en una concentración entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 40 %.

20 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la mezcla de reacción se calienta en la etapa (c) a una temperatura de hasta, e incluyendo, el reflujo.

25 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la mezcla de reacción se expone, en la etapa (c'), a radiación UV en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 350 nm.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la mezcla de reacción está a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 30 °C durante la etapa (c').

30 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde:

- la etapa (c) se lleva a cabo, mientras que la etapa (c') no,
- la etapa (c') se lleva a cabo, mientras que la etapa (c) no,
- las etapas (c) y (c') se llevan a cabo consecutivamente,
- 35 - al menos parte de las etapas (c) y (c') se llevan a cabo simultáneamente, o
- todas las etapas (c) y (c') se llevan a cabo simultáneamente.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además la etapa (d) de salificar la celulosa nanocristalina funcionalizada, produciendo de ese modo una sal de carboxilato de celulosa nanocristalina 40 como una celulosa nanocristalina funcionalizada adicional.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende además la etapa (e) de cargar positivamente la superficie de la celulosa de sal de carboxilato nanocristalino mediante:

45 (e') proporcionar una suspensión acuosa de la sal de carboxilato de celulosa nanocristalina,
 (e'') mezclar dicha suspensión con un polielectrolito catiónico soluble en agua para formar una mezcla de reacción,
 y
 (e''') sonicar la mezcla de reacción, produciendo de ese modo una suspensión acuosa de una sal de carboxilato de celulosa nanocristalina que tiene una carga superficial positiva como una celulosa nanocristalina funcionalizada 50 adicional.

10. La celulosa nanocristalina funcionalizada producida mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicha celulosa nanocristalina funcionalizada es celulosa nanocristalina carboxilada o una sal de carboxilato de celulosa nanocristalina, donde dicha celulosa nanocristalina funcionalizada tiene la forma de 55 nanocristales, y donde dicha celulosa nanocristalina carboxilada o sal de carboxilato de celulosa nanocristalina está esencialmente libre de grupos sulfato superficiales.

11. La celulosa nanocristalina funcionalizada de la reivindicación 10, donde la sal de carboxilato de celulosa nanocristalina es carboxilato de sodio de celulosa nanocristalina.

60 12. La celulosa nanocristalina funcionalizada de la reivindicación 10 u 11, que tiene una carga superficial negativa o una carga superficial positiva.

13. La celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que está en forma de nanocrstales de celulosa que tienen entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 20 nm de ancho y entre aproximadamente 80 nm y aproximadamente 250 nm de longitud.
- 5 14. La celulosa nanocrystalina funcionalizada de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que se agrega en forma de partículas esféricas.



.tif
Cal: 0.938967 nm/pix
11:07:10 a 11/26/13

100 nm
HV=120.0kV
Mag. Dir.: 18500x
FEMR

FIGURA 1

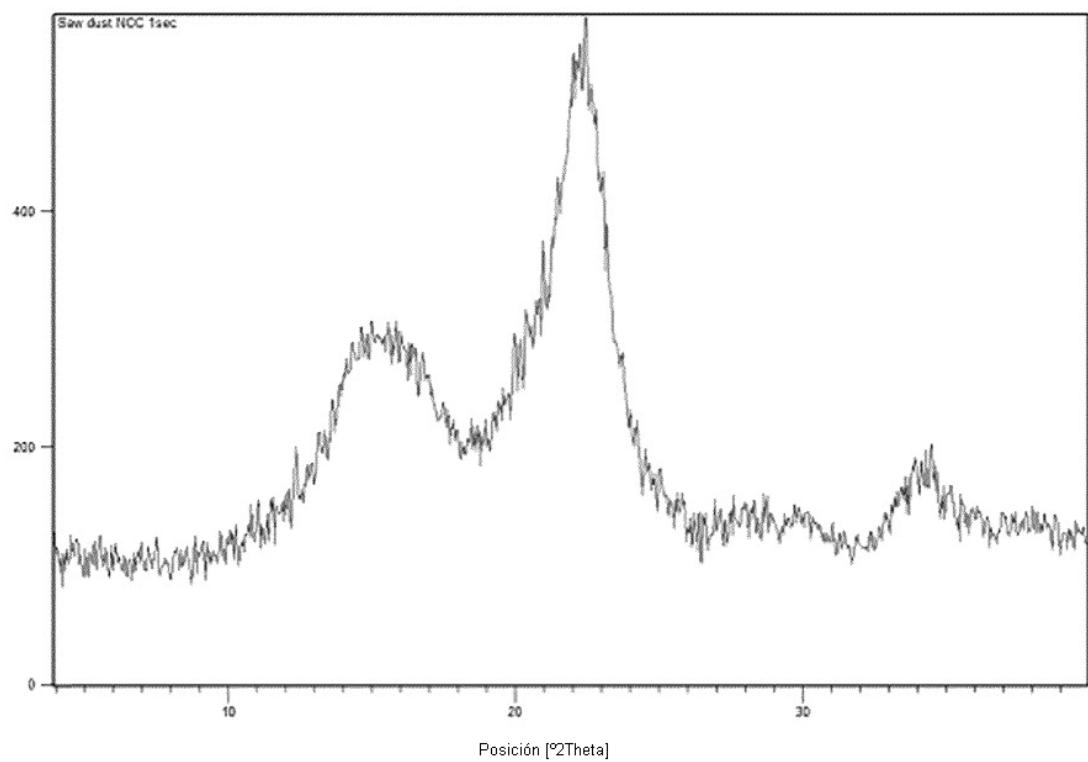


FIGURA 2

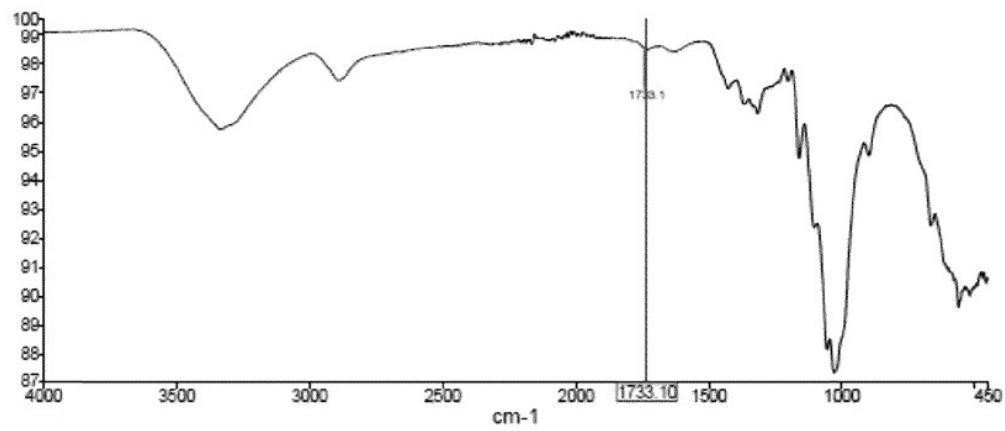


FIGURA 3

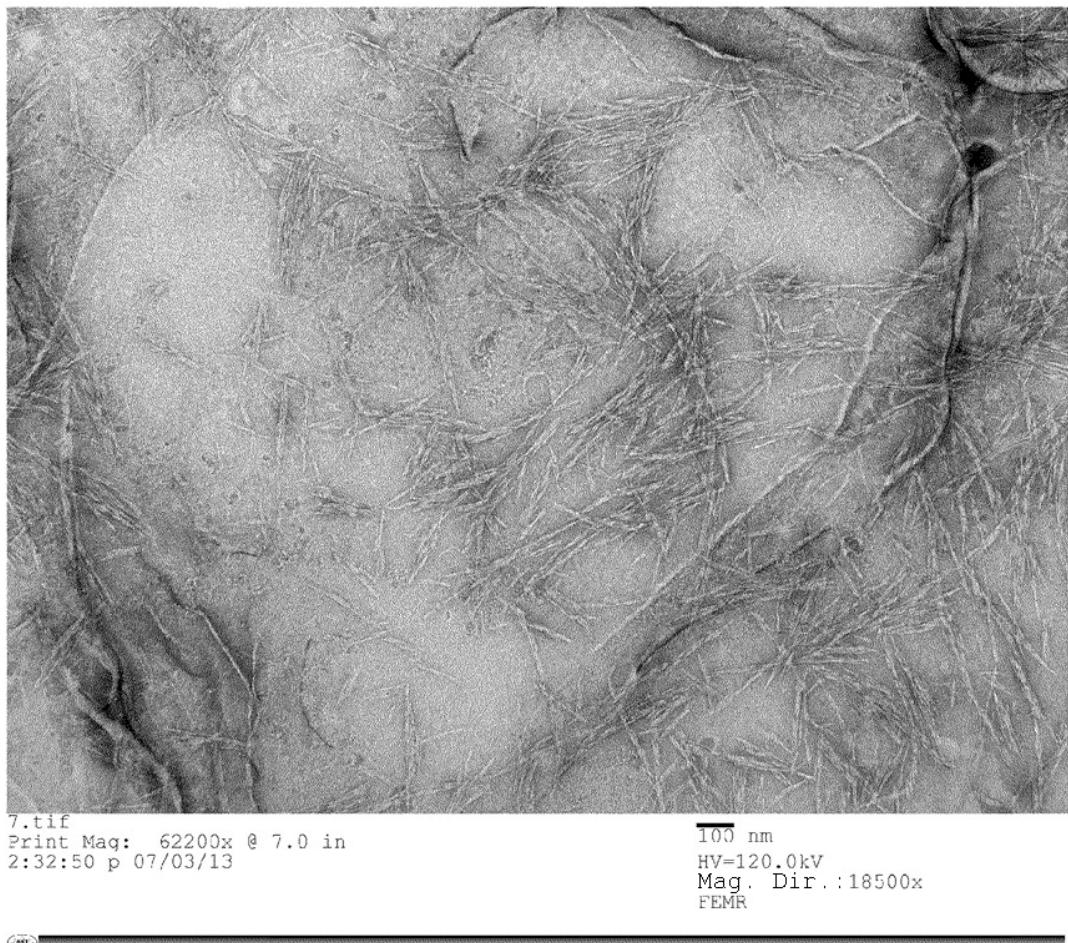


FIGURA 4

ES 2 774 388 T3

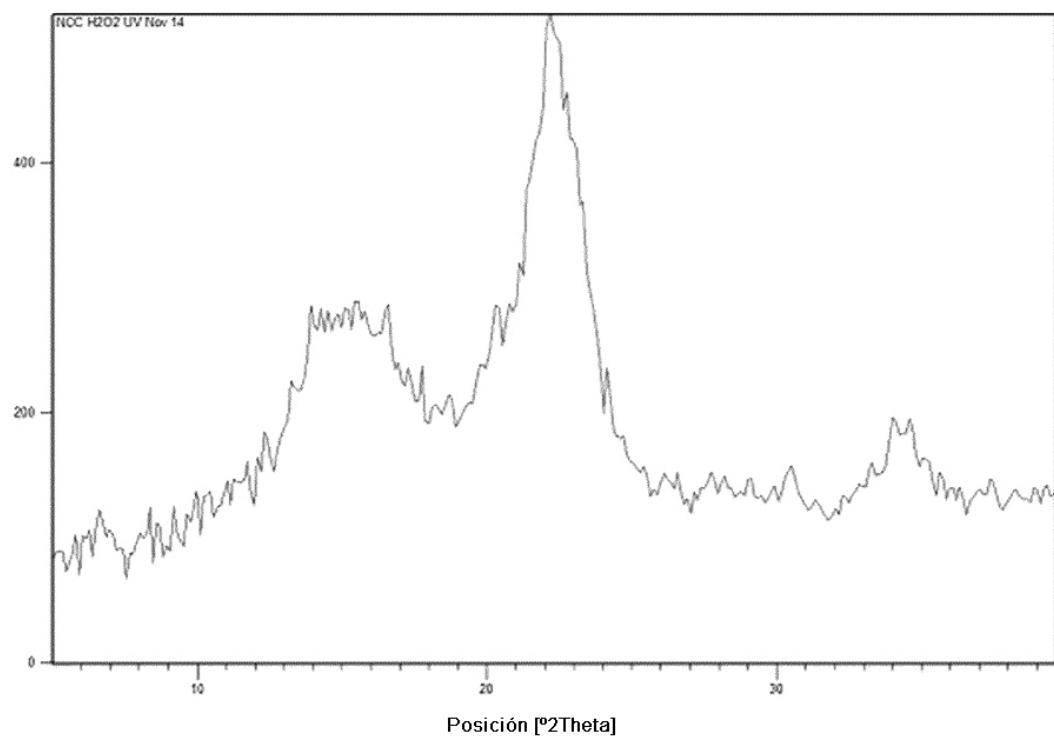


FIGURA 5

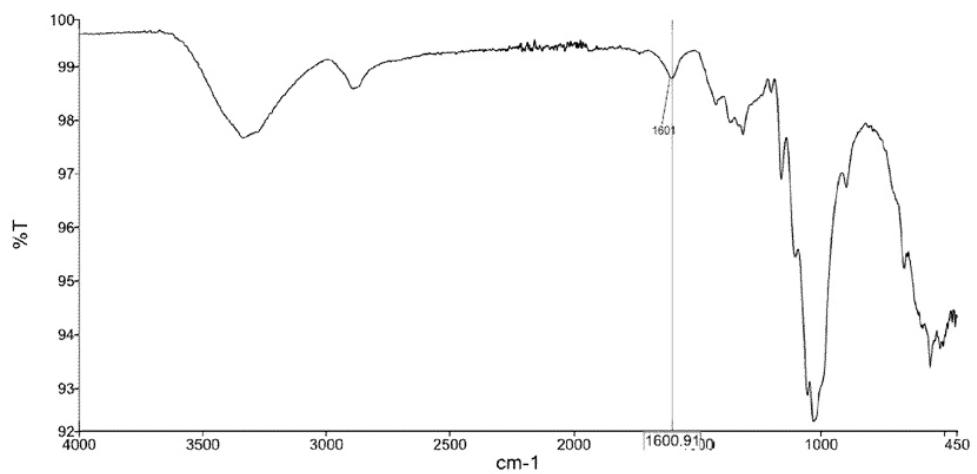


FIGURA 6

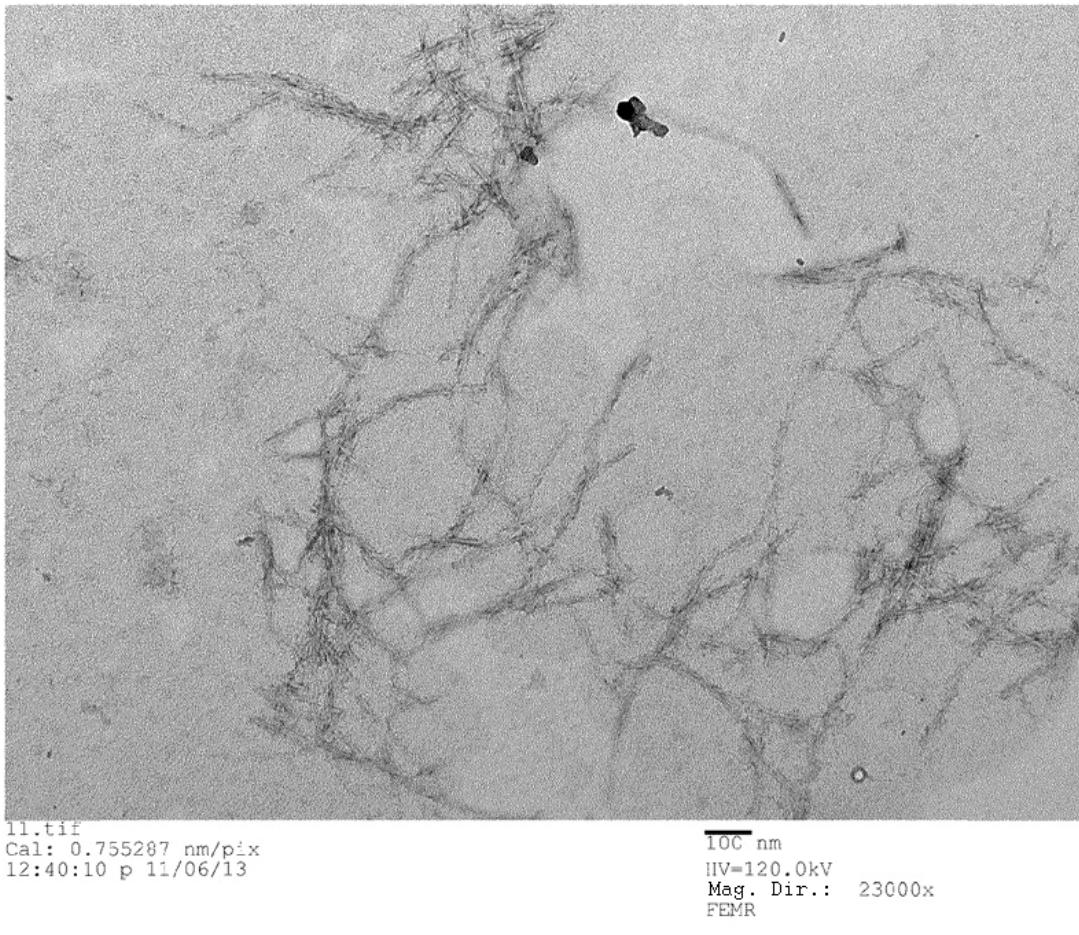


FIGURA 7

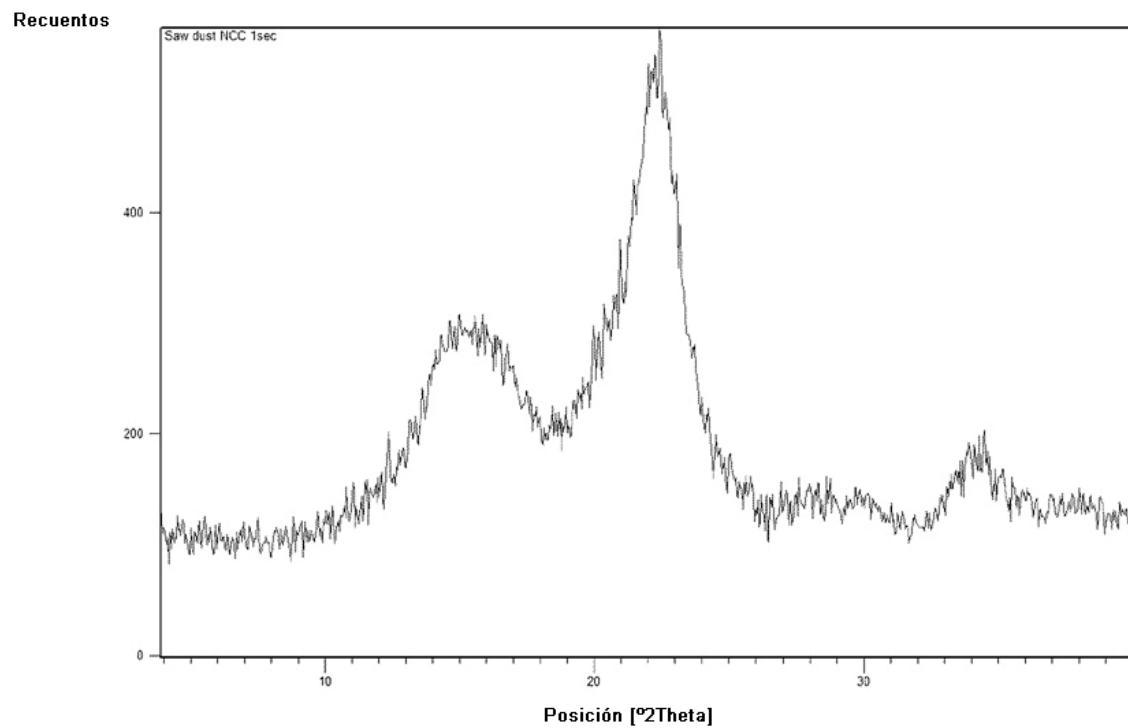


FIGURA 8

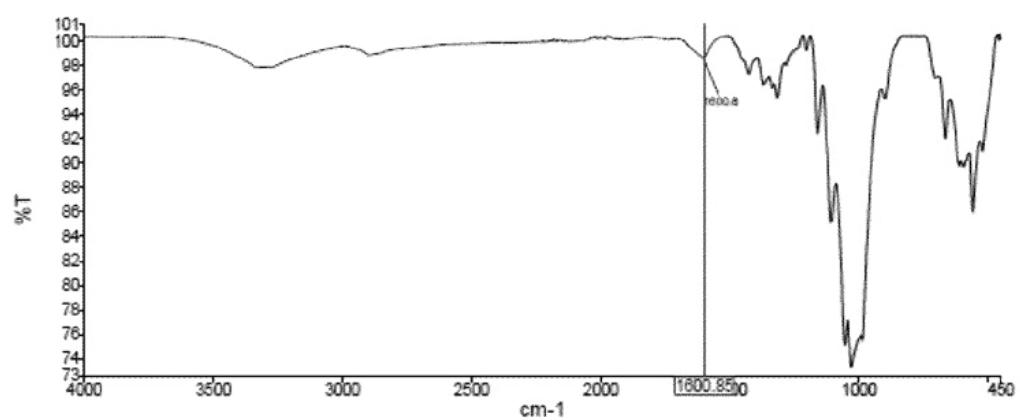


FIGURA 9

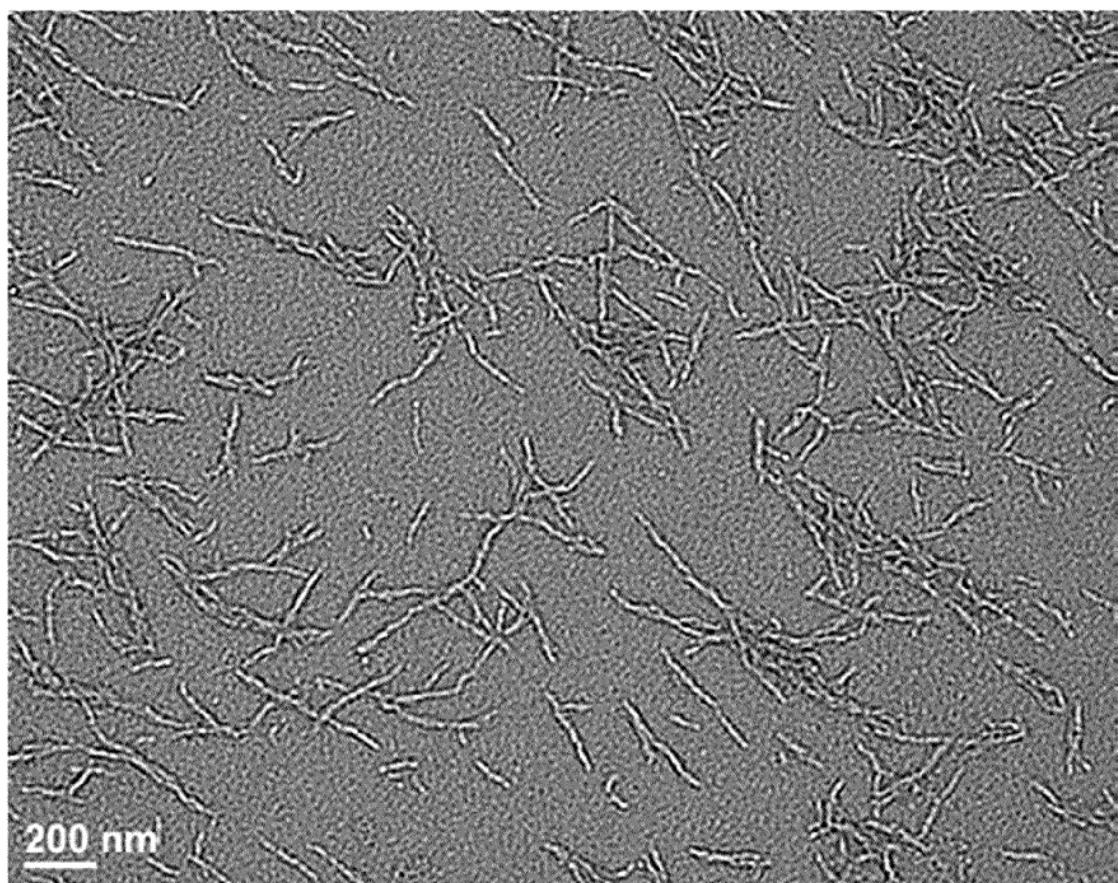
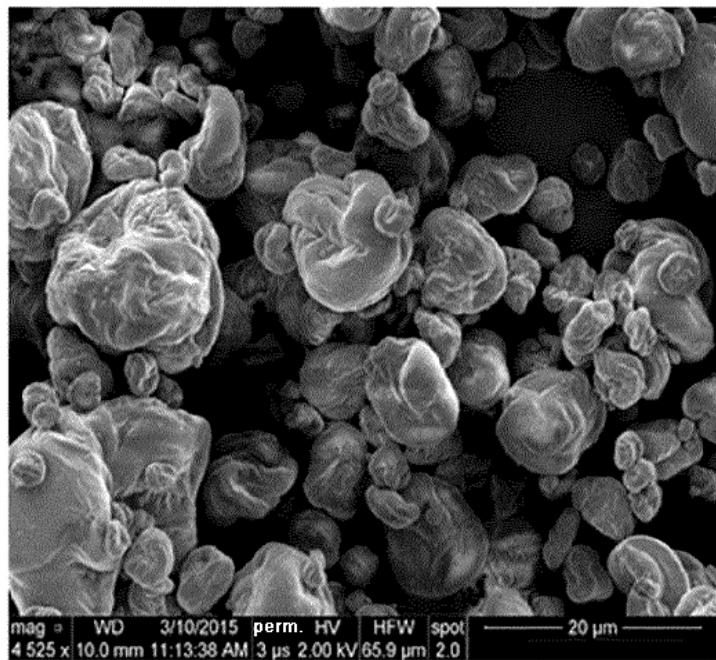


FIGURA 10

A



B

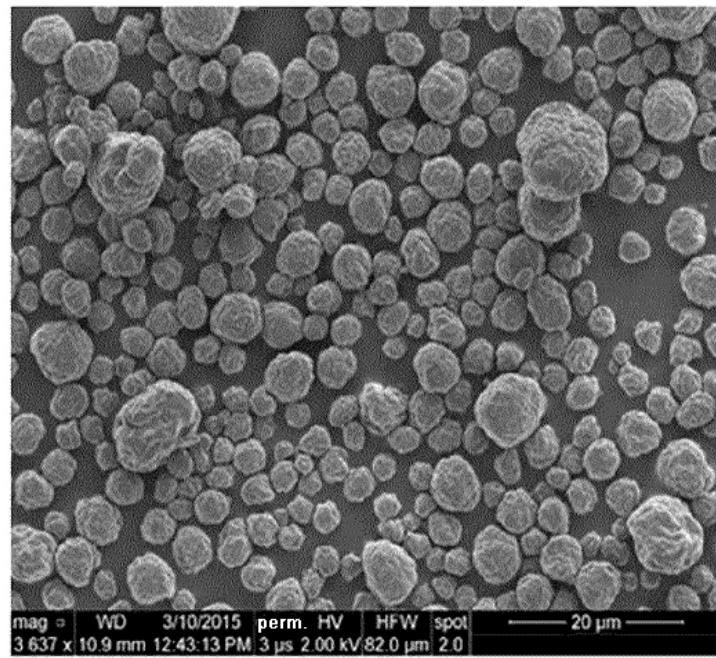
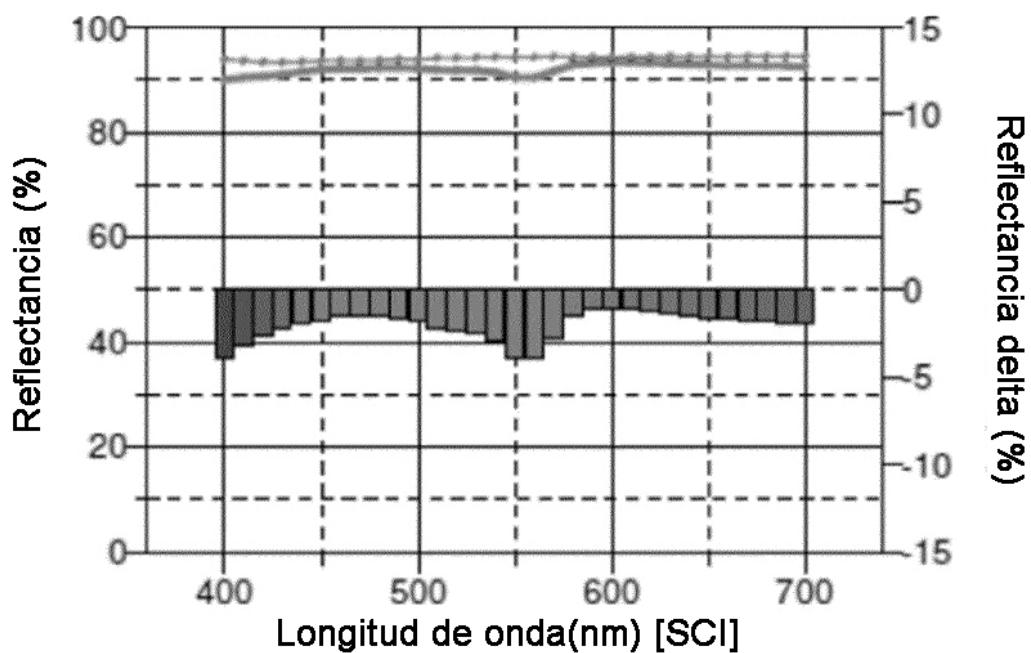


FIGURA 11

A



B

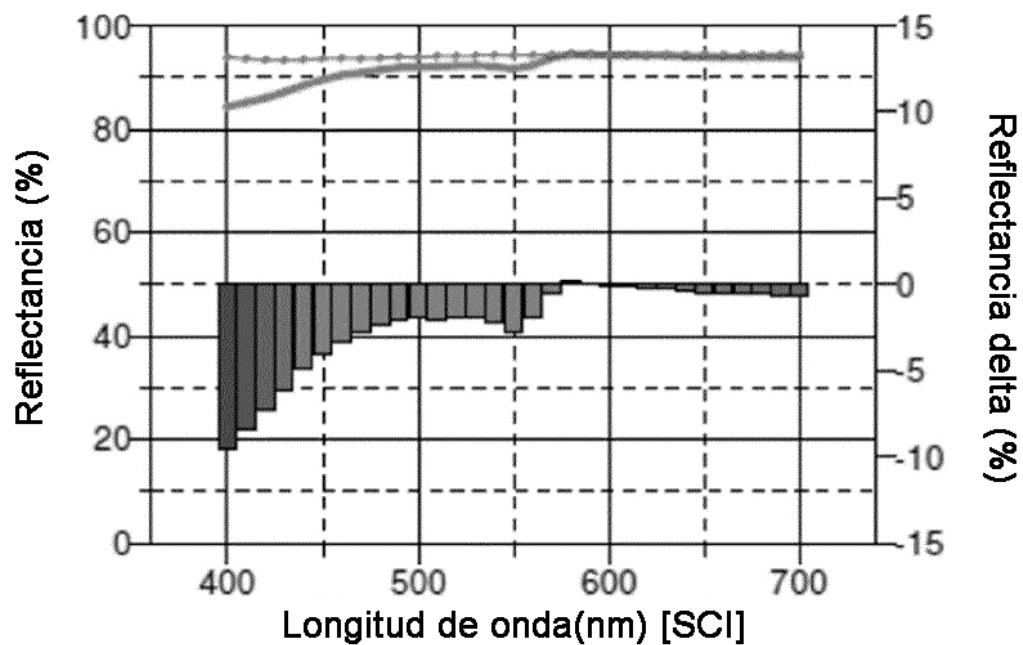


FIGURA 12

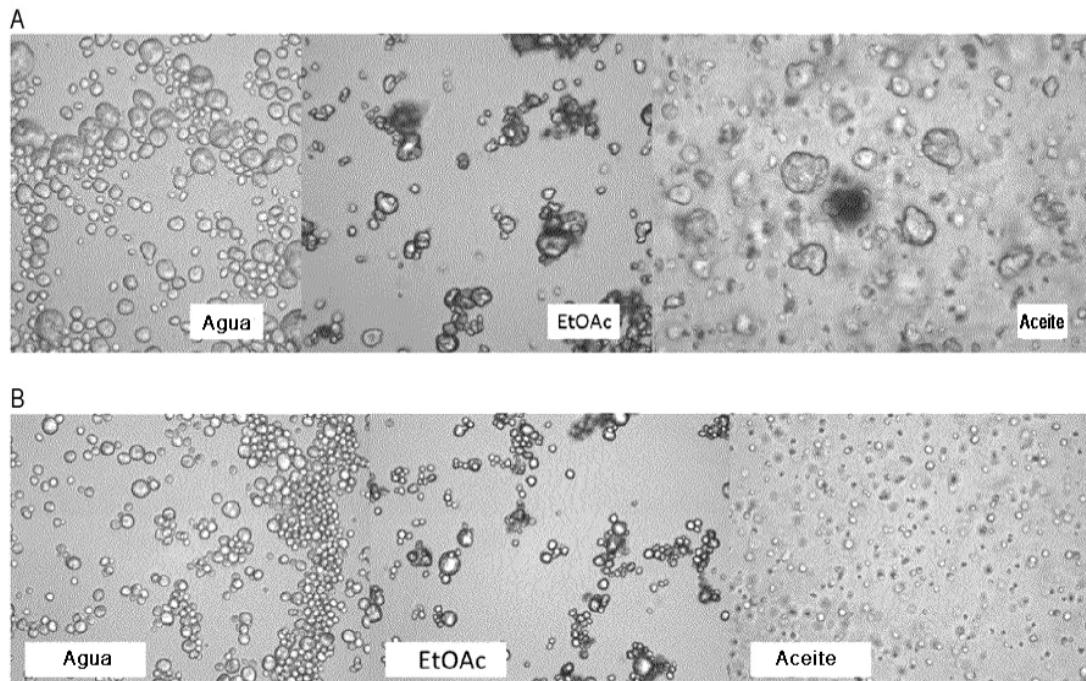


FIGURA 13