

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

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
7 de enero de 2016 (07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2016/001466 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

**C08K 3/36** (2006.01) **D21C 9/00** (2006.01)  
**C08L 1/02** (2006.01) **D21B 1/12** (2006.01)  
**C08J 3/075** (2006.01) **B82Y 30/00** (2011.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070506

(22) Fecha de presentación internacional:

30 de junio de 2015 (30.06.2015)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201431000 3 de julio de 2014 (03.07.2014) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];  
C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **RUIZ HITZKY, Eduardo**; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), C/ Sor Juan Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **ARANDA GALLEGO, María Pilar**; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), C/ Sor Juan Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **DARDER COLOM, Margarita María**; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), C/ Sor Juan Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **GONZÁLEZ DEL CAMPO RODRÍGUEZ BARBERO, María del Mar**; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), C/ Sor Juan Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL OF NANOCELLULOSE AND FIBROUS CLAYS, METHOD OF PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Título : MATERIAL COMPOSITE DE NANOCELULOSA Y ARCILLAS FIBROSAS, PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y USO

(57) Abstract: The invention relates to a stable composite material comprising defibrated cellulose and particles having a fibrous morphology or fibres of silicates belonging to the family of fibrous clays, interwoven nanometrically. Furthermore, the invention relates to a method for producing said composite material and the uses thereof as adsorbents, absorbents, thickening agents, food additives, catalyst supports, enzyme supports, drug supports, flame retardants and self-extinguishing materials, cement additives, special papers, elements of sensor materials, *inter alia*.

(57) Resumen: La invención se refiere a un material composite estable que comprende celulosa desfibrada y partículas de morfología fibrosa o fibras de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas, entrelazadas nanométricamente. Además, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de dicho material composite y sus usos como adsorbentes, absorbentes, agentes espesantes, aditivos en alimentación, soportes de catalizadores, soportes de enzimas, soportes de fármacos, retardantes de llama y materiales autoextinguibles, aditivos de cementos, papeles especiales, elementos de materiales sensores, entre otros.



WO 2016/001466 A1

**MATERIAL COMPOSITE DE NANOCELULOSA Y ARCILLAS FIBROSAS,**  
**PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y USO**

**DESCRIPCIÓN**

5

**SECTOR DE LA TÉCNICA Y OBJETO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a un material composite estable que comprende celulosa desfibrada y partículas de morfología fibrosa o fibras de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas, entrelazadas nanométricamente.

Otros objetos de la invención son un procedimiento de preparación del material composite que comprende homogeneizar los dos componentes fibrosos, arcilla y celulosa desfibrada, en medio acuoso hasta obtener un hidrogel estable; y el uso de este tipo de materiales composites como adsorbentes, absorbentes agentes espesantes, aditivos en alimentación, soportes de catalizadores, soportes de enzimas, soportes de fármacos, retardantes de llama y materiales autoextinguibles, aditivos de cementos, papeles especiales, elementos de materiales sensores, etc.

El campo técnico de la invención se encuadra en el sector técnico de los nuevos materiales, en particular de los materiales compuestos nanoestructurados.

**ESTADO DE LA TECNICA**

Los materiales nanocompuestos o "nanocomposites" son un tipo de material híbrido orgánico-inorgánico nanoestructurado, generalmente compuesto por una matriz polimérica y una fase inorgánica dispersa en dicha matriz que interaccionan a nivel nanométrico generando propiedades sinérgicas y/o mejoradas que inciden en multitud de aplicaciones. Dentro de estos materiales compuestos o "composites", los bionanocomposites son nanocomposites en los que la matriz polimérica es un biopolímero, o sea un polímero de origen natural. En un gran número de bionanocomposites, el componente inorgánico es un silicato que pertenece a la familia de los minerales de la arcilla, ya sean de tipo laminar como las esmectitas y las vermiculitas, ya sean de tipo fibroso como la sepiolita o la palygorskita. Estos silicatos

combinan propiedades singulares como la inercia química, la baja o nula toxicidad y una buena biocompatibilidad, junto a una elevada capacidad de absorción, propiedades de intercambio iónico y elevada área superficial. Estas características son esenciales para asegurar una fuerte interacción con biopolímeros a través de diferentes mecanismos, tales como enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals.

Los materiales composites preparados a partir de componentes de origen natural (biocomposites) representan actualmente una temática de gran interés con vistas al desarrollo de materiales avanzados funcionales y/o estructurales, no sólo porque son materiales ecológicos con todos sus componentes de origen natural, sino también por su gran versatilidad en diversas aplicaciones. Así, estudios recientes han demostrado que los minerales fibrosos de la arcilla, tales como la sepiolita y la palygorskita, también llamada attapulgita, resultan de gran interés como agentes de refuerzo tanto en polímeros derivados del petróleo, como en matrices biopoliméricas. En particular, los biocomposites resultantes de la incorporación de arcillas de tipo fibroso a diferentes tipos de polisacáridos como almidón, quitosano y alginato, ha permitido la obtención de materiales compuestos que presentan buenas propiedades mecánicas junto con propiedades interesantes como es la reducción de la absorción de agua en comparación con los biopolímeros puros.

Por otro lado, los polisacáridos del tipo de la celulosa de origen diverso son potencialmente de gran interés para su combinación con arcillas y poder obtener así materiales composites. La elevada relación de aspecto de las fibras de celulosa y su contenido en grupos hidroxilo hace de este biopolímero un componente deseado por sus propiedades mecánicas y por su capacidad de funcionalización. Una limitación importante es su carácter insoluble, que hasta ahora se ha superado mediante la preparación de diferentes derivados de la celulosa por reacciones químicas diversas. Este es el caso de derivados de celulosa como los acetatos de celulosa, los éteres de celulosa y los ésteres de celulosa y específicamente, por ejemplo, la hidroximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la propilmetilhidroxietilcelulosa o la carboximetilcelulosa, algunos de ellos empleados en combinación con diversas arcillas, incluidas las arcillas fibrosas. Hasta ahora se han descrito diversos composites resultantes de la combinación de dichos derivados de la celulosa con

sepiolita y palygorskita (E. Ruiz-Hitzky et al., *Progress in Polymer Science*, **38**, 2013, 1392-1414).

Un descubrimiento relativamente reciente se refiere a los micro- y nano-materiales basados en diversos estados de agregación de las cadenas individuales del polisacárido celulosa en regiones cristalinas y amorfas, originando fibrillas elementales que componen a su vez las fibras de la celulosa. Mediante procesos de desagregación de estas fibras de mayores dimensiones se pueden obtener las fibrillas elementales, denominadas también "celulosa desfibrada". De especial interés son los materiales fibrosos producidos a partir de celulosa con dimensiones en el rango del micrómetro o bien a partir de partículas de celulosa que presenten al menos una dimensión en la escala nanométrica. En el primero de los casos, la celulosa con dimensiones micrométricas se conoce como "celulosa microcristalina" o microcelulosa, la cual está formada por fibras de celulosa parcialmente despolimerizada con ayuda de tratamientos químicos y mecánicos, presentando longitudes de fibras entre 50 y 10  $\mu\text{m}$  y diámetro del orden de 10-50  $\mu\text{m}$ . En el segundo caso, las partículas de celulosa que presentan al menos una dimensión en la escala nanométrica o nanocelulosas se denominan "celulosa microfibrilada", "celulosa nanofibrilada" y "celulosa nanocristalina". La "celulosa microfibrilada" presenta longitudes entre 0,5 y 10  $\mu\text{m}$  y diámetros en el rango de 10 a 100 nm, mientras que la "celulosa nanofibrilada" y la "celulosa nanocristalina" presentan longitudes de fibra en los rangos 500 a 2000 nm y 50 a 500 nm, respectivamente, así como diámetros de 4 a 20 nm y de 3 a 5 nm, respectivamente (R.J. Moon et al., *Chemical Society Reviews*, **40**, 2011, 3941–3994; Y. Habibi, *Chemical Society Reviews*, **43**, 2014, 1519-1542; S. Kalia et al., *Colloid Polymer Science*, **292**, 2014, 5–31). Las microcelulosas y las nanocelulosas poseen características físico-químicas muy diferentes a las de la celulosa nativa y abren camino a nuevas aplicaciones. Especialmente las celulosas desfibradas a la escala nanométrica o nanocelulosas, tales como "celulosa microfibrilada", "celulosa nanofibrilada" y "celulosa nanocristalina", presentan una marcada relación de aspecto longitud-diámetro y capacidad de formación de geles acuosos estables de elevada viscosidad. Por otro lado, debe señalarse que en las plantas, los materiales celulósicos se encuentran asociados a hemicelulosas así como a lignina, por lo que entre los materiales relacionados se encuentran también los compuestos lignocelulósicos.

Hasta la fecha las microcelulosas y las nanocelulosas formadas a partir de la celulosa desfibrada se han empleado en la preparación de composites con arcillas de estructura laminar, principalmente montmorillonita y vermiculita (A. Liu et al., *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2012, 53– 60; T. Nypelö et al., *Cellulose*, **19**, 2012, 779–  
5 792; T.T.T. Ho et al., *Journal of Materials Science* **47**, 2012, 4370–4382).

En WO2013126321A1 se indica un material que comprende nanocelulosa y arcillas fibrosas pero que requiere para su formación de, al menos, 5 componentes.

10 En US20120094953A1 se presenta un proceso para la producción de suspensiones de nanocelulosa desfibrada combinando fibras de celulosa y un filler (aditivos y/o carga) y/o pigmento que puede incluir sepiolita. En este documento no se indica que la combinación de esas nanofibras con alguna arcilla fibrosa se produzca a nivel nanométrico, ni se indican las propiedades o características mejoradas o  
15 diferenciadoras respecto a los materiales de partida.

Por otro lado, en el caso de la sepiolita, las fibras que conforman este mineral se encuentran formando madejas que hacen difícil su disgregación y dispersión en agua para formar geles estables, sin embargo procesos de molienda en húmedo y  
20 homogeneización (ES8505893, ES8506358, ES8505894 y EP0170299), permiten obtener materiales conocidos como sepiolitas de grado reológico, capaces de producir suspensiones de elevada viscosidad a concentraciones relativamente bajas de sólidos en dispersión, si se comparan con las arcillas laminares del tipo de la montmorillonita con muy baja densidad superficial en grupos hidroxilo del tipo de los silanoles (Si-OH).  
25 Además, aunque algunas investigaciones hablan de reacciones de anclaje a través de este tipo de grupos hidroxilo de arcillas laminares, el contenido en estos grupos es muy escaso y solo están presentes en los bordes del material, por lo que no se pueden efectuar modificaciones basadas en la reactividad de dichos grupos que afecten a toda la superficie de la arcilla. La palygorskita es una arcilla estructural y  
30 morfológicamente emparentada con la sepiolita, sin embargo no se han descrito métodos de preparación de palygorskita que desarrollen materiales de grado reológico similares a los de sepiolita.

Los tratamientos de sepiolita con ultrasonidos generan suspensiones coloidales de  
35 sepiolita en las que debido a la desaglomeración de las fibras, el mineral posee una

mayor capacidad de asociación a escala nanométrica con diferentes tipos de compuestos (I. Künce et al., *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 2010, 250–257; C. Maqueda et al., *Applied Clay Science*, **46**, 2009, 289–295). Sin embargo, estos tratamientos están enfocados a lograr una mejor dispersión de la arcilla y no a lograr la  
5 formación de materiales composites con un material basado en microcelulosa o en nanocelulosa, que además no son solubles.

Una combinación a la escala nanométrica de arcillas fibrosas como la sepiolita y la palygorskita con celulosa desfibrada, partiendo tanto de "celulosa microcristalina" o  
10 microcelulosa como de nanocelulosa, incluyendo "celulosa microfibrilada", "celulosa nanofibrilada" y "celulosa nanocristalina", permitiría obtener un material compuesto de dos tipos de nanofibras o fibrillas, de celulosa y del silicato fibroso, capaz de generar en agua hidrogeles homogéneos, estables y viscosos debido a la interacción entre los grupos hidroxilos superficiales de ambos componentes fibrosos. Esta combinación no  
15 es inmediata porque, entre otras cosas, la celulosa desfibrada no es soluble, y hasta ahora los tratamientos encontrados requieren de tratamientos químicos en presencia de otros compuestos. Este material tendría muchas aplicaciones debido a la naturaleza de los materiales y a su estructuración.

20 Se ha comprobado que se han formado dispersiones estables de nanotubos o nanofibras de carbono en presencia de sepiolita utilizando ultrasonidos (ES2361763B1). Una vez eliminada el agua de estas dispersiones se producen sólidos de naturaleza híbrida sepiolita-nanotubos de carbono, resultando los materiales denominados "hybrid buckypapers" compuestos por el entrecruzamiento de fibras de  
25 sepiolita y nanotubos de carbono multipared, que poseen propiedades sinérgicas de interés en aplicaciones diversas (F.M. Fernandes et al., *Carbon*, **72**, 2014, 296-303). En relación con estos trabajos se ha descrito, también muy recientemente, la capacidad de las celulosas desfibradas a nivel nanométrico para combinarse con nanotubos de carbono (M.M. Hamedi, et al, *ACS Nano*, **8**, 2014, 2467 -2476). Sin  
30 embargo, hasta ahora no se han fabricado materiales composites de arcilla fibrosas junto con celulosa desfibrada y nanotubos de carbono que aprovechen la naturaleza de estos tres compuestos en una presentación de gel estable que pueda ser transformada en una fase sólida.

35 **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

Un primer aspecto de la invención es un material composite que comprende celulosa desfibrada y arcilla fibrosa cuyas fibrillas están enlazadas nanométricamente, la celulosa desfibrada que forma el material composite puede ser microcelulosa o nanocelulosa y la arcilla fibrosa sepiolita o palygorskita.

Las cantidades relativas en peso pueden variar y dependerán de los materiales de partida. Así, las cantidades relativas en peso de arcilla fibrosa: nanocelulosa están entre 91:9 y 2:98, mas particularmente entre 50:50 y 34:66, mientras que en el caso de arcilla fibrosa: microcelulosa están entre 40:60 y 60:40, mas particularmente en la proporción 50:50.

La celulosa desfibrada puede ser de origen vegetal o microbiano, de algas o de residuos lignocelulósicos reciclados.

El segundo aspecto de la invención es el procedimiento de preparación del material composite que comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar en agua los dos componentes fibrosos, arcilla y celulosa desfibrada en un mismo recipiente,
- b) homogeneizar fuertemente la mezcla en el medio acuoso hasta obtener un hidrogel estable.

Los materiales de partida se pueden mezclar simultáneamente de manera directa a partir de material comercial o bien prepararse previamente a la mezcla.

En el que en el paso a) se pueden utilizar mezcladores mecánicos para poner en suspensión los materiales de partida.

La homogeneización de la etapa b) se puede realizar mediante un homogeneizador de alta cizalla y presión, por tratamiento en un microfluidificador o por aplicación de un tratamiento sonomecánico mediante ultrasonidos. El tratamiento sonomecánico ha de ser de alta energía y pueden utilizarse cavitadores de puntas metálicas o equipos con sonotrodos, bien en modo estático y/o continuo.

La irradiación ultrasónica se puede efectuar de forma pulsada. Preferiblemente la cantidad de ultrasonidos irradiada se encuentra en un intervalo entre 100 J y 5000 J por 25 gramos de dispersión, y aún más preferiblemente la irradiación de ultrasonidos que se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos  
5 de 5 a 20 segundos de reposo.

El material composite en forma de hidrogel puede secarse procediendo a la eliminación del agua, de tal manera que se puede conformar para presentarse en una forma definida, como puede ser bloques monolíticos de dimensiones predeterminadas,  
10 películas de grosor variable, o espumas de distinta densidad.

El secado se puede realizar mediante secado al aire, extracción forzada de agua a presión reducida, filtración, centrifugación, liofilización, procesos de secado supercrítico, pulverización o atomización, lechos fluidificados o fluidizados, ciclón de  
15 flujo de aire o gas inerte caliente.

Adicionalmente se pueden incorporar aditivos orgánicos y/o inorgánicos al material composite, para formar un compuesto ternario o de orden superior basado en el material composite.

20 El aditivo inorgánico que se incorpora puede ser uno o varios de los elementos siguientes: una arcilla laminar o partículas nano- o micro-métricas de nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, de un metal, de un óxido, o de una sal metálica; y el aditivo orgánico que se incorpora puede incluir alguno o varios de los siguientes: un colorante, un agente tensioactivo, o un material polimérico.

25 Se pueden además incorporar nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro del tipo de la magnetita.

El material composite y/o los materiales ternarios o de orden superior basados en el mismo pueden ser funcionalizados adicionalmente por reacciones químicas o por  
30 ensamblado a nanopartículas de distinta naturaleza.

El material composite se puede modificar químicamente para alterar deliberadamente sus propiedades estructurales y/o funcionales, particularmente se modifica mediante  
35 reacciones con silanos, epóxidos, isocianatos, dialdehidos o con cualquier otro

reactivo de entrecruzamiento o agente de acoplamiento, más particularmente modificando los silanos por reacciones de silanización de las funciones hidroxilo del material.

- 5 Un tercer aspecto de la invención es el uso del material composite como adsorbente, absorbente, agente espesante, aditivo en alimentación, soporte de catalizadores, soporte de enzimas, retardante de llama y material autoextinguible, aditivos de cemento, producción de vino, embalaje de alimentos y papeles especiales como el nanopapel.

10

### DESCRIPCION DE LA INVENCION

- Los inventores han sintetizado un nuevo material composite estable que comprende celulosa desfibrada (microcelulosa o nanocelulosa) y partículas de aspecto fibroso o  
15 fibras de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas (como la sepiolita y la palygorskita o attapulgita) que resulta del ensamblado a nivel nanométrico de los dos tipos de fibra. Este material no requiere de la adición de otros materiales para garantizar su estabilidad en condiciones ambientales y se prepara en medio acuoso; además el material composite presenta características diferentes respecto a los  
20 materiales de partida y es potencialmente útil en muchas aplicaciones.

Así, un primer objeto de la invención es un material composite que comprende celulosa desfibrada y arcilla fibrosa cuyas fibrillas están enlazadas nanométricamente.

- 25 La presencia de arcillas fibrosas supone una ventaja frente al uso anteriormente descrito de arcillas de morfología laminar como la montmorillonita y otras esmectitas presentes como agregados, ya que las arcillas fibrosas aquí consideradas contienen grupos hidroxilos superficiales del tipo de los grupos silanoles, que junto a su morfología fibrosa proporcionan una mayor eficiencia en su interacción con la celulosa  
30 desfibrada.

El material composite puede encontrarse en suspensión acuosa homogénea formando un hidrogel estable o en fase sólida tras la correspondiente eliminación de agua mediante un proceso de secado.

35

- Las ventajas fundamentales del material composite se refieren a las propiedades sinérgicas entre los componentes que lo integran. Por ejemplo, estos sistemas híbridos fibrosos pueden beneficiarse de las propiedades aportadas por los componentes como las propiedades mecánicas características de las fibrillas de microcelulosa o nanocelulosa, de las propiedades adsorbentes de los dos componentes, de su diferente y complementaria reactividad química, del efecto ignífugo de las fibrillas de sepiolita y de la palygorskita, de la capacidad de ensamblado a nanopartículas de metales y de óxidos metálicos distintas para los dos componentes, de los diferentes comportamientos reológicos, etc.
- En una realización particular la celulosa desfibrada que forma el material composite comprende al menos uno de los materiales siguientes: microcelulosa, nanocelulosa.
- En una realización particular la arcilla fibrosa comprende al menos uno de los materiales siguientes: sepiolita, palygorskita, más particularmente sepiolita.
- En una realización más particular las cantidades relativas en peso de arcilla fibrosa:nanocelulosa están entre 91:9 y 2:98, mas particularmente entre 50:50 y 34:66.
- En otra realización más particular la cantidad relativa en peso de arcilla fibrosa:microcelulosa está entre 40:60 y 60:40, mas particularmente 50:50.
- En otra realización particular la celulosa desfibrada es de origen vegetal o microbiano, de algas o de residuos lignocelulósicos reciclados.
- En particular la celulosa desfibrada de origen vegetal se puede obtener a partir de pulpa de papel preparada a partir de maderas blandas como las de coníferas del tipo del pino, abeto, picea y alerce, de maderas duras como las del eucalipto, álamo y abedul, o de fibras vegetales de plantas como caña de azúcar (bagazo), lino, algodón y cáñamo. La celulosa desfibrada también puede proceder de residuos de elevado contenido en celulosa como papel, cartón y textiles desechados.
- Un segundo aspecto de la presente invención es un procedimiento de preparación del material composite, que comprende las siguientes etapas:

a) mezclar en agua los dos componentes fibrosos, arcilla y celulosa desfibrada en un mismo recipiente,

b) homogeneizar fuertemente la mezcla en el medio acuoso hasta obtener un hidrogel estable,

5

Una simple adición de los materiales de partida, arcillas fibrosas y celulosa desfibrada no daría lugar a la formación del material composite de la invención, obteniéndose geles no homogéneos o incluso con separación de fases en el caso de utilizar microcelulosa. Para obtener un hidrogel homogéneo y estable, capaz de dar lugar al material compuesto final, es necesaria la asociación a nivel nanométrico de los dos tipos de fibras, lo cual se produce en esta invención promoviendo la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos que se encuentran en la superficie de la arcilla fibrosa (grupos silanoles) y los grupos hidroxilos que componen las cadenas glucosídicas de las fibras de la microcelulosa o nanocelulosa.

10

En una realización particular, los materiales de partida o precursores (celulosa desfibrada y arcilla fibrosa) se pueden mezclar simultáneamente de forma directa a partir de materiales comerciales o bien se pueden preparar previamente a la mezcla. Por ejemplo, una opción es desagregar previamente a la mezcla la arcilla fibrosa aplicando ultrasonidos.

15

En otra realización particular en el paso a) se pueden utilizar mezcladores mecánicos para poner en suspensión los materiales y conseguir que se dispersen de manera más rápida y homogénea.

20

En el paso b) la homogeneización se realiza hasta que el hidrogel no decanta, dependiendo el tiempo de esta etapa de la naturaleza y la cantidad de material de partida.

25

En una realización particular la homogeneización de la etapa b) se puede realizar mediante un homogeneizador de alta cizalla y presión, por tratamiento en un microfluidificador o más particularmente por aplicación de un tratamiento sonomecánico mediante ultrasonidos que ha de ser de alta energía empleando preferentemente cavitadores de puntas metálicas o equipos con sonotrodos. Los ultrasonidos pueden aplicarse en modo estático o continuo.

30

35

En una realización aún más particular la irradiación ultrasónica se efectúa preferiblemente de forma pulsada. Siendo más preferiblemente la cantidad de ultrasonidos irradiada que se encuentra en un intervalo entre 100 J y 5000 J por 25  
5 gramos de dispersión. Y aún más preferiblemente la irradiación de ultrasonidos que se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos de 5 a 20 segundos de reposo.

Es necesario aplicar métodos de homogenización de alta energía en la etapa b) para  
10 producir la desagregación en medio acuoso de ambos tipos de fibras orgánicas e inorgánicas simultáneamente. Este proceso de homogeneización es crítico pues se ha encontrado que al menos es necesario aplicar 100 J por 25 g de mezcla arcilla fibrosa-celulosa fibrilada en agua para que se produzcan geles estables del material composite, cuando se utiliza la irradiación con ultrasonidos, aunque este valor puede  
15 ser superior cuando se trabaja con suspensiones de arcilla fibrosa y/o celulosa desfibrada que requieren una energía adicional para desagregarse. Tras esta homogeneización da lugar a un hidrogel en el que se favorece la recombinación de las fibras que permite la formación del material composite.

20 El uso de sepiolita se considera ventajoso frente a otras arcillas de tipo laminar porque permite formar geles muy estables en agua mediante procesos de homogeneización y esto facilita la preparación del material composite.

Los procesos de homogeneización, producen una desagregación de las fibrillas de los  
25 dos tipos de componentes provocando su entrecruzamiento y combinación cruzada que da lugar al material composite. La formación de nanocomposites requiere una íntima y homogénea combinación de los dos componentes fibrosos aquí implicados. Para ello es necesaria la aplicación de métodos potentes de homogeneización como es la irradiación de ultrasonidos, que permiten deshacer de forma temporal los  
30 agregados de nanofibras de celulosa y del silicato fibroso facilitando la yuxtaposición entre los grupos hidroxilos superficiales de ambos componentes fibrosos. Así, geles acuosos de celulosa tratados con sepiolita o con suspensiones acuosas de sepiolita mediante métodos de mezclado convencionales por métodos mecánicos o sonomecánicos de baja energía, como agitación magnética, tratamiento en vortex o  
35 baño de ultrasonidos, no siempre conduce a suspensiones homogéneas que permitan

preparar los composites de la invención. Sólo métodos potentes de homogeneización como el uso de ultrasonidos de elevada energía produce la desagregación de los paquetes de fibras de celulosa y del silicato fibroso favoreciendo su recombinación y la formación del material composite. Con ultrasonidos de elevada energía, se consigue  
5 un hidrogel estable a partir de celulosa microcristalina y sepiolita con viscosidad elevada con valores aproximados a 5000 cP. Si se utiliza mezclado mecánico, tratamientos de vortex o baño con ultrasonidos se produce una sinéresis inmediata con separación de componentes (ver un ejemplo particular en la figura 1).

10 Por otro lado, hay que destacar que la palygorskita no forma geles estables mediante tratamientos de homogeneización como material aislado, sin embargo, sorprendentemente se ha encontrado que al mezclarlo con la celulosa y aplicar el procedimiento, en particular, el tratamiento sonomecánico, se permite la combinación de ambos tipos de fibras produciendo hidrogeles estables del material composite de la  
15 invención.

En una realización particular el procedimiento comprende la etapa adicional de

c) secar el hidrogel estable preparado en la etapa b) procediendo a la eliminación del agua,

20

El material composite, que tras el paso b) se puede encontrar en forma de hidrogel, puede ser conformado de modo que el material tras secarse en el paso c) se presente en una forma definida, como pueden ser bloques monolíticos de dimensiones predeterminadas, películas de grosor variable, o espumas de distinta densidad.

25

En una realización particular el tratamiento de secado de la etapa c) del procedimiento se realiza mediante secado al aire, extracción forzada de agua a presión reducida, filtración, centrifugación, liofilización, procesos de secado supercrítico, pulverización o atomización, lechos fluidificados o fluidizados, ciclón de flujo de aire o gas inerte  
30 caliente. Siguiendo cualquiera de estos procedimientos, en el proceso de secado se desfavorece la recombinación entre sí de las fibras de celulosa de tamaño submicrométrico debido a la interposición de las fibras minerales entre las fibras orgánicas.

En una realización particular se incorporan aditivos orgánicos y/o inorgánicos, en adelante el aditivo, para formar un compuesto ternario o de orden superior basado en el material composite.

- 5 En una realización más particular el aditivo inorgánico que se incorpora puede ser uno o varios de los elementos siguientes: una arcilla laminar o partículas nano- o micro-métricas de nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, de un metal, de un óxido, o de una sal metálica.
- 10 En una realización más particular es posible incorporar nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro del tipo de la magnetita que confieren propiedades magnéticas o superparamagnéticas a los materiales composites. La capacidad de adsorción de colorantes orgánicos solubles en agua por parte de la arcilla fibrosa puede ser igualmente aprovechada para incorporar este tipo de moléculas al sistema
- 15 capaz de retener fuertemente este tipo de colorantes, aplicable para eliminar colorantes (contaminantes del agua).

- En otra realización más particular, el aditivo orgánico puede ser un colorante, un agente tensioactivo, o un material polimérico: la introducción de estos aditivos
- 20 permitiría obtener nuevas propiedades del material.

- En otra realización particular, el material composite o los materiales ternarios o de orden superior basados en el mismo podrían ser funcionalizados adicionalmente por reacciones químicas o por ensamblado a nanopartículas de distinta naturaleza,
- 25 ampliando su ámbito de aplicaciones a dispositivos sensores, materiales con propiedades antimicrobianas, con comportamiento magnético, luminiscentes, etc.

- El procedimiento permite generar materiales de composición híbrida orgánica-inorgánica con propiedades estructurales, texturales y de reactividad útiles para
- 30 diversas aplicaciones, como adsorbentes, agentes espesantes, aditivos en alimentación, soportes de catalizadores, soportes de fármacos, soportes de enzimas, soportes de microorganismos, adsorbentes o reductores de olores, retardantes de llama y materiales autoextinguibles, aditivos de cementos, envasado de alimentos, ingeniería de tejidos, etc, y que además están provistos de capacidad de

funcionalización adicional por reacciones químicas o por ensamblado a nanopartículas de distinta naturaleza lo que amplía su ámbito de aplicaciones.

5 En otra realización particular, el material composite de la invención puede ser sometido a modificaciones químicas para alterar deliberadamente sus propiedades estructurales y/o funcionales, particularmente se puede modificar mediante reacciones con silanos, epóxidos, isocianatos, dialdehidos o con cualquier otro reactivo de entrecruzamiento o agente de acoplamiento, más particularmente modificando el composite por reacciones de silanización de las funciones hidroxilo del material, para  
10 aumentar el carácter hidrofóbico del composite o conferirle una reactividad adicional.

El tercer objeto de la invención es el uso del material composite de la invención como adsorbente o absorbente, agente espesante, aditivo en alimentación, soporte de catalizadores, soporte de enzimas, adsorbente de olores, retardante de llama y  
15 material autoextinguible, aditivos de cemento, producción de vino, embalaje de alimentos y papeles especiales como el nanopapel, entre otras aplicaciones.

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

## 25 BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

**Figura 1:** (Izquierda) Material composite obtenido tras la etapa b) en forma de hidrogel estable de viscosidad elevada producido por tratamiento de sepiolita y celulosa microcristalina o microcelulosa con ultrasonidos de elevada energía; (Derecha)  
30 Mezclado mecánico de sepiolita y celulosa microcristalina que da lugar a una sinéresis inmediata con separación de componentes.

**Figura 2:** Imágenes obtenidas por microscopía tipo FE-SEM en las que se muestra el material composite de la invención formado a partir de fibras de sepiolita (A) y de

celulosa microcristalina (B) con un contenido 50:50 sepiolita:celulosa microcristalina (C).

**Figura 3:** (Izquierda) Material composite formando un hidrogel estable de alta viscosidad obtenido tras la etapa b) producido por tratamiento de palygorskita y celulosa microcristalina con ultrasonidos de elevada energía; (Derecha) Mezclado mecánico que da lugar a una sinéresis inmediata con separación de componentes.

**Figura 4:** (Izquierda) Película de sepiolita:nanocelulosa (proporción 34:66) sometida en la etapa b) a un tratamiento de homogeneización con ultrasonidos de alta energía. (Derecha) Película de sepiolita:nanocelulosa (proporción 34:66) sometida en la etapa b) a un tratamiento de homogenización utilizando un vortex.

**Figura 5:** (Arriba, Izquierda) Imagen obtenida por microscopía tipo FE-SEM del material composite sepiolita:nanocelulosa en proporción 50:50, e imágenes obtenidas por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) en las que se muestra la distribución en el material de los elementos Si y Mg, correspondientes a la sepiolita, y de C, presente en la nanocelulosa.

**Figura 6:** Espectros FTIR (región de  $3760$  a  $3650\text{ cm}^{-1}$ ) de películas de sepiolita (A), nanocelulosa (B) y del material composite de la invención con un contenido 50:50 sepiolita:nanocelulosa (C).

**Figura 7:** Imagen FE-SEM de una película de material composite sepiolita:nanocelulosa 50:50 integrando nanotubos de carbono multipared (20% en peso con respecto al contenido en sepiolita).

## EJEMPLOS DEMOSTRATIVOS DE LA INVENCION

### Ejemplo 1. Material composite hecho con microcelulosa y sepiolita mediante homogeneización sonomecánica

En este ejemplo se ilustra la fabricación del material composite, en el caso de que la arcilla fibrosa sea sepiolita y la celulosa desfibrada microcelulosa con una proporción 50:50.

En un volumen de 10 ml de agua desionizada se incorporan 0,2 g de sepiolita comercializada por TOLSA S.A. como Pangel S9 con 0,2 g de celulosa microcristalina comercializada por Sigma-Aldrich (referencia: 435236, número CAS 9004-34-6),  
5 mezclando estos componentes con ayuda de un equipo Vortex Vibra MixR OVAN durante un tiempo comprendido entre 15 segundos y un minuto. La suspensión resultante se homogeniza sometiéndola a un tratamiento de ultrasonidos irradiando la mezcla con 1 kJ en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó un equipo de ultrasonidos SONICS Vibracell  
10 VCX750 provisto de una punta Al-V-Ti de 13 mm de diámetro, que opera a una frecuencia de resonancia de 20 kHz. La dispersión obtenida se presenta en forma de hidrogel consistente y espeso que se mantiene estable durante varios días con ausencia de sinéresis frente a la utilización de mezclado mecánico en la etapa b) de los dos materiales (Figura 1). La viscosidad del hidrogel medida a 25 °C y una  
15 velocidad de 100 rpm con un equipo Brookfield, empleando el adaptador de volúmenes pequeños provisto de un husillo SC4-21, es de aproximadamente 5000 cP, mientras que las viscosidades que presentaban los componentes por separado, tratados igualmente con ultrasonidos, antes de la mezcla y en las mismas condiciones de medida fueron inferiores a 1cP (por debajo del límite de medida del equipo). Una  
20 vez secada esta dispersión en estufa a presión atmosférica a 40°C, se recoge un sólido compacto de tipo monolítico, que constituye el material composite de la invención. La Figura 2 muestra el aspecto fibroso del material composite resultante observado directamente por microscopía electrónica de barrido – emisión de campo (FE-SEM) sin tratamientos de metalización de la muestra. En la Figura 2.C se observa  
25 como las fibras de sepiolita aparecen homogéneamente ensambladas en el composite.

Los espectros infrarrojo (FTIR) del material composite indican la perturbación de los grupos hidroxilo de los componentes fibrosos, ya que se desplazan de frecuencia con respecto a los mismos espectros de los materiales de partida antes de su  
30 combinación. Especialmente las vibraciones de tensión O-H de los grupos silanoles de la sepiolita que aparecen a alrededor de  $3720\text{ cm}^{-1}$  desaparecen del espectro lo que se atribuye a una interacción mediante enlaces de hidrógeno que conlleva una reducción de la frecuencia de las bandas de absorción IR que se desplazan en el espectro solapando con otras bandas de mayor intensidad atribuidas a las vibraciones de O-H  
35 de moléculas de agua inherentes al silicato (véase J. L. Ahlrichs, et al., *Clays and Clay*

*Minerals*, **23** (1975), 119; E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, (2001), 86-91). Esta observación se puede interpretar en el presente caso como una perturbación por interacción de los grupos silanoles superficiales de la sepiolita con los grupos hidroxilo de las fibras de microcelulosa.

5

La superficie específica (BET, N<sub>2</sub>) del composite obtenido es 160 m<sup>2</sup>/g y la capacidad de adsorción de agua del composite efectuada con un equipo Aquadyne DVS de Quantachrome Instruments es del 33%, lo cual indica su idoneidad para su uso como adsorbente, soporte de catalizadores, enzimas, microorganismos, etc.

10

### **Ejemplo 2. Material composite hecho con microcelulosa y palygorskita mediante homogeneización sonomecánica**

En este ejemplo se ilustra la fabricación del material composite, en el caso de que la arcilla fibrosa sea palygorskita y la celulosa desfibrada microcelulosa.

15

Se procede igual que en el Ejemplo 1 sustituyendo la sepiolita por palygorskita proveniente del Estado de Piauí (Brasil) caracterizada según referencia: dos Santos Soares et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **113**, 2013, 551–555, hasta obtener un hidrogel viscoso que se mantiene estable durante varios días con ausencia de sinéresis (Figura 3). La viscosidad del hidrogel medida a 25 °C y una velocidad de 100 rpm con un equipo Brookfield, empleando el adaptador de volúmenes pequeños provisto de un husillo SC4-21, es de 26,5 cP, mientras que las viscosidades que presentaban los componentes por separado, tratados igualmente con ultrasonidos, antes de la mezcla y en las mismas condiciones de medida fueron inferiores a 1 cP (por debajo del límite de medida del equipo).

20

25

### **Ejemplo 3. Material composite hecho con nanocelulosa y sepiolita mediante homogeneización sonomecánica**

30

En este ejemplo se ilustra la fabricación del material composite, en el caso de que la arcilla fibrosa sea sepiolita y la celulosa desfibrada sea nanocelulosa.

En un volumen de 10 ml de agua desionizada se incorporan 0,05 g de sepiolita comercializada por TOLSA S.A. como Pangel S9 y se añade una cantidad entre 0,51 g

35

y 5,1 g de un hidrogel de nanocelulosa procedente de pulpa de eucalipto suministrada por LEPAMAP (Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimers de la Universitat de Girona <http://lepamap.udg.edu/cat/index.htm>). Esta celulosa se presenta como un hidrogel conteniendo aproximadamente un 1% en masa de celulosa. Se mezclan estos componentes con ayuda de un equipo Vortex Vibra MixR OVAN durante un tiempo comprendido entre 15 segundos y un minuto. La suspensión resultante se somete a un tratamiento de ultrasonidos irradiando la mezcla con 1 kJ en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó un equipo de ultrasonidos SONICS Vibracell VCX750 provisto de una punta Al-V-Ti de 13 mm de diámetro, que opera a una frecuencia de resonancia de 20 kHz. La dispersión obtenida se presenta en forma de hidrogel consistente que se mantiene estable durante varios días con ausencia de sinéresis. La viscosidad de estos geles medida a 25 °C y una velocidad de 100 rpm con un equipo Brookfield, empleando el adaptador de volúmenes pequeños provisto de un husillo SC4-21, varía entre 6,5 cP y 159 cP, mientras que las viscosidades que presentaban los componentes por separado antes de la mezcla y en las mismas condiciones de medida fueron de <1cP (por debajo del límite de medida del equipo) para la dispersión de sepiolita tratada con ultrasonidos y de 203 cP para el hidrogel de nanocelulosa al 0,5% (p/v) y tratada también con ultrasonidos. Los geles sepiolita-nanocelulosa fueron conformados en forma de películas mediante filtración a vacío sobre una membrana Millipore (VSWP de diámetro de poro 0,025 micrómetros), obteniéndose películas homogéneas de espesor variable dependiendo del volumen de dispersión filtrada. El material composite resultante secado a presión atmosférica a 40°C se presenta como un material agregado de aspecto muy homogéneo. La Figura 4 muestra dos películas preparadas a partir del hidrogel que contiene una cantidad relativa en peso de sepiolita:nanocelulosa de 34:66, al que se ha aplicado o no el tratamiento sonomecánico. La Figura 5 muestra el aspecto fibroso del material composite resultante del gel sepiolita-nanocelulosa con cantidades relativas en peso de 50:50 observado directamente por microscopía electrónica de barrido – emisión de campo (FE-SEM) sin tratamientos de metalización de la muestra. Se muestra también en la figura la distribución homogénea en todo el material de los elementos Si y Mg, correspondientes a la sepiolita, y de C presente en las fibras de nanocelulosa, obtenida por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los espectros infrarrojo (FTIR) mostrados en la Figura 6 indican la perturbación de los grupos hidroxilo de los componentes fibrosos, ya que se desplazan de frecuencia con respecto a los mismos

antes de su combinación. Especialmente las vibraciones de tensión O-H de los grupos silanoles de la sepiolita que aparecen a alrededor de  $3720\text{ cm}^{-1}$ , desaparecen del espectro lo que se interpreta como una perturbación por interacción con los grupos hidroxilo de las fibras de nanocelulosa.

5

**Ejemplo 4. Caracterización mecánica del material composite que comprende nanocelulosa y sepiolita preparado mediante homogeneización sonomecánica**

En este ejemplo se indican varias de las propiedades que presenta el material composite.

10

Se procede como en el Ejemplo 3 pero combinando en este caso la dispersión de sepiolita (0,4 g en 20 ml de agua desionizada) con 20,2 g del hidrogel de nanocelulosa, homogeneizando por medio de un equipo Vortex Vibra MixR OVAN durante 1 minuto, seguido de un tratamiento con un equipo Ultra-Turrax® IKA® T25 digital durante 5 minutos a velocidad 3. Se prosigue a continuación con la homogeneización mediante irradiación de ultrasonidos con un equipo SONICS Vibracell VCX750, operando como se describe en el Ejemplo 1. El material composite resultante secado en forma de película a presión atmosférica a 40°C y humedad relativa del 89% se presenta como un material agregado de aspecto muy homogéneo. Los espectros infrarrojos de estos composites indican una perturbación de grupos hidroxilo similar a lo observado en el Ejemplo 3, confirmando la interacción entre ambos tipos de nanofibras. Las películas se cortan en forma de tiras de 1,5 cm de ancho por 8 cm de largo para su caracterización mecánica en un equipo de ensayos universales Instron modelo 3345. El módulo de Young de las películas del composite sepiolita-nanocelulosa 50:50 fue de 2,32 GPa. Este valor indica la estabilidad y homogeneidad del material formado

15

20

25

30

**Ejemplo 5. Material composite hecho con nanocelulosa y sepiolita incorporando nanotubos de carbono multipared.**

En este ejemplo se ilustra la fabricación de compuestos ternarios del material composite con características mejoradas, incorporando nanotubos de carbono multipared.

35

Se procede en este caso mezclando 0,2 g de sepiolita en 10 ml de agua desionizada con 0,05 g de nanotubos de carbono multipared crecidos por el método CVD con un diámetro promedio de 10 nm y una longitud promedio de 1 a 2  $\mu$ m suministrados por la empresa Dropsens S.L. La mezcla se somete a un tratamiento de ultrasonidos irradiándola hasta aplicar una energía total de 1 kJ, en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo, con un equipo de ultrasonidos SONICS Vibracell VCX750, como en el Ejemplo 1. A dicha mezcla se añaden 2.018 g del hidrogel de nanocelulosa y se procede, como en el Ejemplo 3, a una homogeneización con un equipo Vortex Vibra MixR OVAN durante 1 minuto. La mezcla resultante se somete nuevamente a un tratamiento con ultrasonidos como en el Ejemplo 3. La dispersión resultante se filtra a vacío en un filtro Millipore (VSWP de diámetro de poro 0,025 micrómetros) obteniéndose composites sepiolita:nanotubos de carbono:nanocelulosa en la proporción en peso 74:18,5:7,5, en forma de película una vez secado el material hasta peso constante en estufa a presión atmosférica a 40°C. La Figura 7 muestra la imagen FE-SEM de una de estas películas donde se aprecia la homogeneidad de los tres tipos de nanopartículas integrantes del material composite. La resistencia eléctrica de estas películas determinada por el método de van der Paw (método de 4 puntas) da un valor aproximado de 10 Ohmios, lo que supone una conductividad apreciable (1,8 S/cm) para un contenido en nanotubos de carbono del 18,5% en peso (con respecto al peso total del composite) indicado su idoneidad para uso en dispositivos electroquímicos, como por ejemplo sensores y biosensores, electrocatálisis, etc.

25

30

35

**REIVINDICACIONES**

1. Material composite que comprende celulosa desfibrada y arcilla fibrosa cuyas fibrillas están enlazadas nanométricamente.  
5
2. Material composite según la reivindicación 1 caracterizado por que la celulosa desfibrada que forma el material composite comprende microcelulosa.
3. Material composite según la reivindicación 1 caracterizado por que la celulosa  
10 desfibrada que forma el material composite comprende nanocelulosa.
4. Material composite según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que la arcilla fibrosa es sepiolita.
- 15 5. Material composite según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que la arcilla fibrosa es palygorskita.
6. Material composite según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que las cantidades relativas en peso de arcilla fibrosa:nanocelulosa están entre  
20 91:9 y 2:98, mas particularmente entre 50:50 y 34:66.
7. Material composite según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por que las cantidades relativas en peso de arcilla fibrosa:microcelulosa están entre 40:60 y 60:40, mas particularmente en la proporción 50:50.  
25
8. Material composite según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que la celulosa desfibrada es de origen vegetal o microbiano, de algas o de residuos lignocelulósicos reciclados.
- 30 9. Procedimiento de preparación del material composite definido en las reivindicaciones 1 a 8 que comprende las siguientes etapas:
  - a) mezclar en agua los dos componentes fibrosos, arcilla y celulosa desfibrada en un mismo recipiente,
  - b) homogeneizar fuertemente la mezcla en el medio acuoso hasta obtener un  
35 hidrogel estable.

10. Procedimiento según la reivindicación 9 donde los materiales de partida se mezclan simultáneamente de manera directa a partir de material comercial o bien se preparan previamente a la mezcla.

5

11. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 10 en el que en el paso a) se utilizan mezcladores mecánicos para poner en suspensión los materiales de partida.

10 12. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 11 caracterizado por que la homogeneización de la etapa b) se realiza mediante un homogeneizador de alta cizalla y presión, por tratamiento en un microfluidificador o por aplicación de un tratamiento sonomecánico mediante ultrasonidos.

15 13. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 12 donde la homogeneización se realiza por tratamiento sonomecánico utilizando ultrasonidos de alta energía utilizando cavitadores de puntas metálicas o equipos con sonotrodos.

20 14. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 13 donde la homogeneización se realiza en modo estático y/o continuo.

25 15. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 14 caracterizado por que la irradiación ultrasónica se efectúa de forma pulsada, preferiblemente la cantidad de ultrasonidos irradiada se encuentra en un intervalo entre 100 J y 5000 J por 25 gramos de dispersión, y aún más preferiblemente la irradiación de ultrasonidos que se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos de 5 a 20 segundos de reposo.

30 16. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 15 caracterizado por que comprende la etapa adicional de:  
c) secar el hidrogel estable preparado en la etapa b) procediendo a la eliminación del agua.

35 17. Procedimiento según la reivindicación 16 donde tras el paso b) el hidrogel se conforma de modo que tras secarse en el paso c) se presente en una forma definida,

como son bloques monolíticos de dimensiones predeterminadas, películas de grosor variable, o espumas de distinta densidad.

- 5 18. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 16 a 17 donde el secado de la etapa c) se realiza mediante secado al aire, extracción forzada de agua a presión reducida, filtración, centrifugación, liofilización, procesos de secado supercrítico, pulverización o atomización, lechos fluidificados o fluidizados, ciclón de flujo de aire o gas inerte caliente.
- 10 19. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 18 caracterizado por incorporar aditivos orgánicos y/o inorgánicos, para formar un compuesto ternario o de orden superior basado en el material composite.
- 15 20. Procedimiento según la reivindicación 19 caracterizado por que el aditivo inorgánico que se incorpora es uno o varios de los elementos siguientes: una arcilla laminar o partículas nano- o micro-métricas de nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, de un metal, de un óxido, o de una sal metálica.
- 20 21. Procedimiento según la reivindicación 20 donde se incorporan nanotubos de carbono.
22. Procedimiento según la reivindicación 20 donde se incorporan nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro del tipo de la magnetita.
- 25 23. Procedimiento según la reivindicación 19 donde el aditivo orgánico que se incorpora es uno o varios de los elementos siguientes: un colorante, un agente tensioactivo, o un material polimérico.
- 30 24. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 23 donde el material composite y/o los materiales ternarios o de orden superior basados en el mismo son funcionalizados adicionalmente por reacciones químicas o por ensamblado a nanopartículas de distinta naturaleza.
- 35 25. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 24 donde el material composite es sometido a modificaciones químicas para alterar deliberadamente sus

propiedades estructurales y/o funcionales, particularmente se modifica mediante reacciones con silanos, epóxidos, isocianatos, dialdehidos o con cualquier otro reactivo de entrecruzamiento o agente de acoplamiento, más particularmente modificando el composite por reacciones de silanización de las funciones hidroxilo del material.

26. Uso del material composite definido en cualesquiera la reivindicación 1 a 8 como absorbente, adsorbente, agente espesante, aditivo en alimentación, soporte de catalizadores, soporte de enzimas, retardante de llama y material autoextinguible, aditivos de cemento, producción de vino, embalaje de alimentos y papeles especiales como el nanopapel.

1/3



FIG. 1

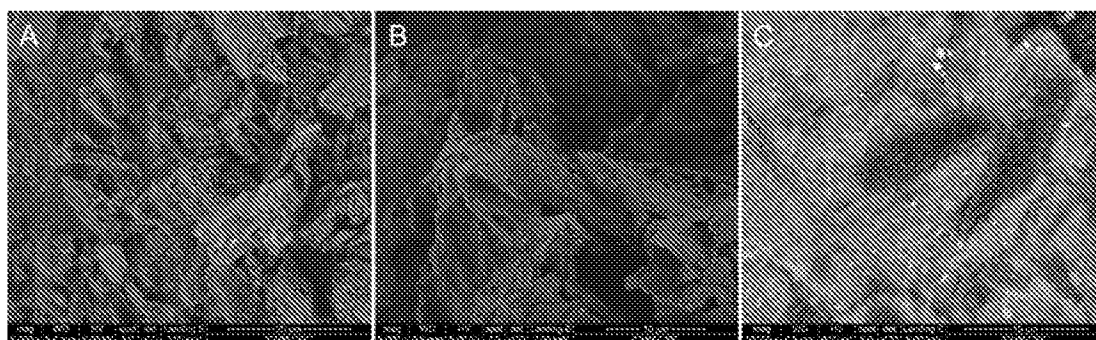


FIG. 2



FIG. 3

2/3

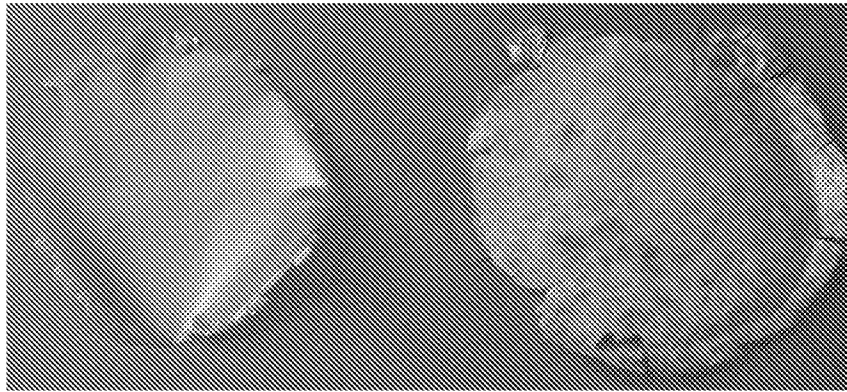


FIG. 4

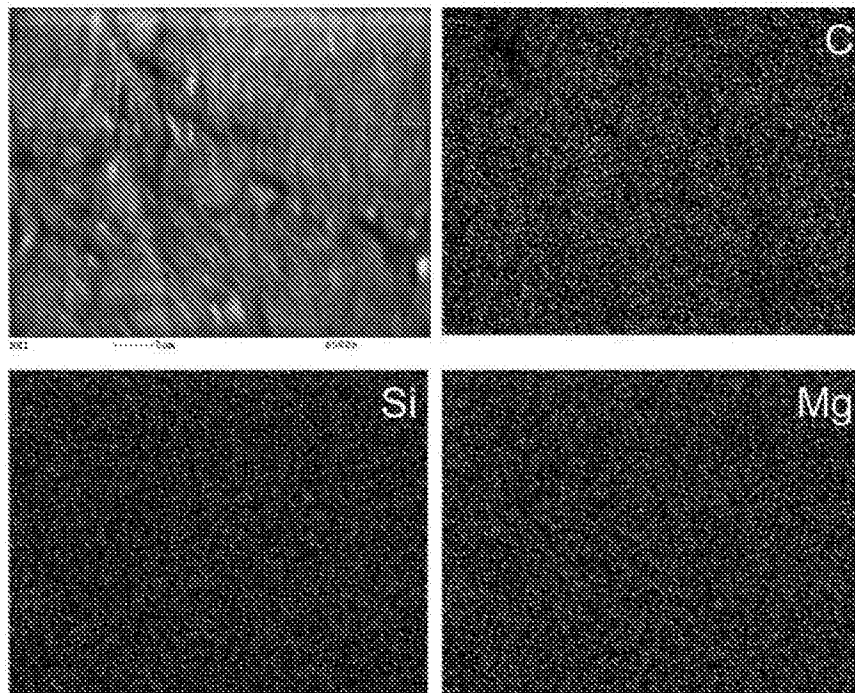
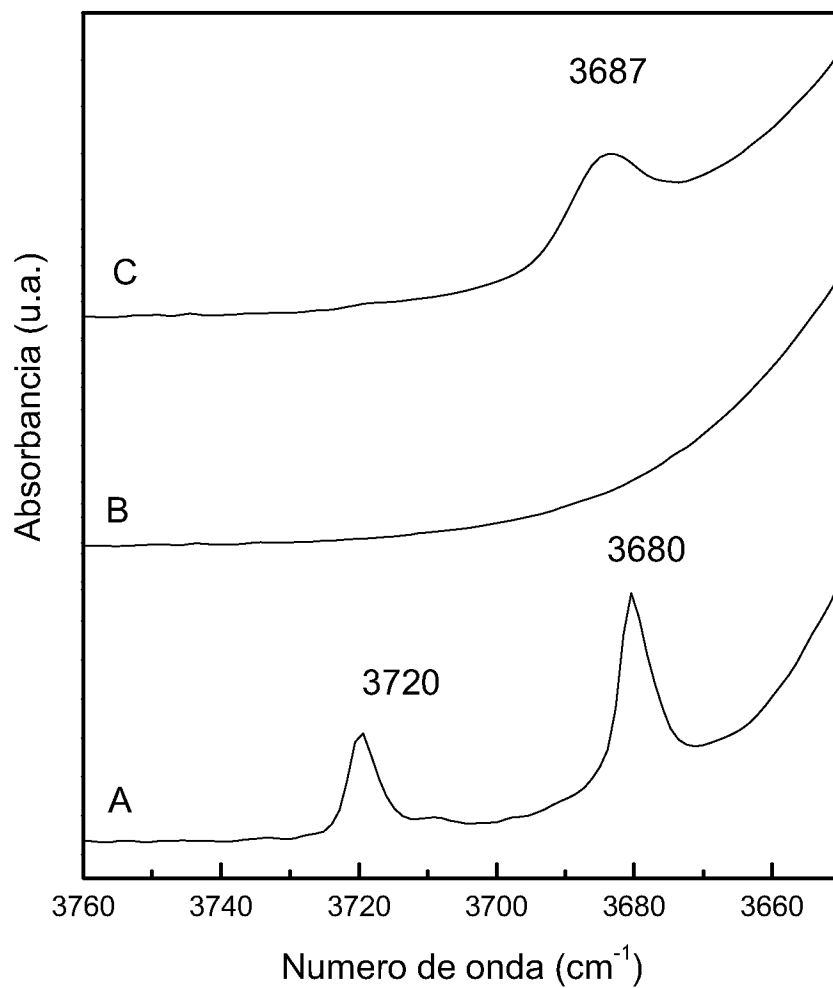
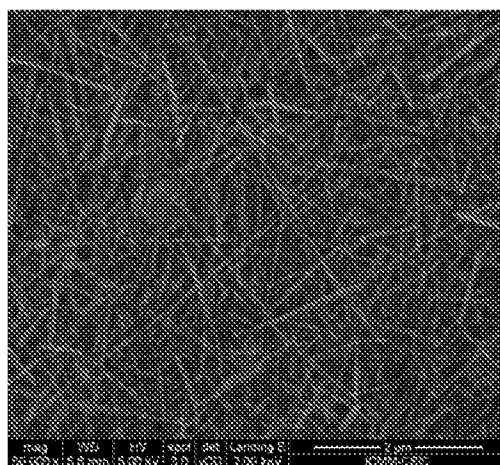


FIG. 5



**FIG. 6**



**FIG. 7**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070506

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**See extra sheet**

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)

C08K, C08L, C08J, D21C, D21B, 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, WPIAP, TXTE, EMBASE, BIOSIS, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, PUBMED

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2011/134938 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG) 03.11.2011, page 4, lines 27-30; page 5, lines 2-13; page 6, lines 13-19, 29-30; page 7, lines 5-13; page 8, line 25-page 9, line 2; page 9, lines 7-10, 26-29; page 11, lines 1-7, 18-22.                                              | 1-20,23-26            |
| Y         |                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 21,22                 |
| X         | WO 2013/126321 A1 (HERCULES INCORPORATED) 29.08.2013, paragraphs [0018], [0024], [0028], [0039], [0042].                                                                                                                                                                        | 1-20,23-26            |
| Y         |                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 21,22                 |
| Y         | WO 2012/052617 A1 (MZYMES OY) 26.04.2012, paragraphs [0010], [0015], [0024]-[0031].                                                                                                                                                                                             | 21,22                 |
| X         | SOHEILMOGHADDAM, M. et al. "Characterization of bio regenerated cellulose/sepiolite nanocomposite films prepared via ionic liquid". Polymer Testing, Febraury 2014, Volume 33, pages 121-130. See page 121, abstract; page 122, part 2.1; page 124, part 3.2; page 128, part 4. | 1,2,4,7,8,26          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                         |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.                                                               |                                                                                                                                                                                                                                             |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                             |
| "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) | "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                                                                |
| "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.                                                                                           | "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" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                               |

Date of the actual completion of the international search  
31/07/2015

Date of mailing of the international search report  
(03/08/2015)

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  
G. Esteban García

Telephone No. 91 3495425

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070506

| 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                                                   | WICKLEIN, B. et al. "Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide". Nature Nanotechnology, March 2015, Volume 10, pages 277-283. See page 277, abstract; page 282, methods. | 1,3,4,6,8-11,14,16,17,19,26 |
| A                                                     | WO 2011/059398 A1 (KTH HOLDING AB) 19.05.2011, page 2, lines 15-29; page 3, lines 26-32; page 4, lines 26-30.                                                                                                                                  | 1-26                        |
| A                                                     | RUÍZ-HITZKY, E. et al. "Fibrous clays based bionanocomposites". Progress in Polymer Science 2013, Volume 38, pages 1392-1414. [Available online 09.05.2013]. See page 1392, abstract; page 1395, table 2 and column 1, paragraph 1.            | 1-26                        |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070506

## Information on patent family members

| Patent document cited<br>in the search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Publication<br>date                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2011/134938 A1                             | 03.11.2011          | CL2012002984 A1<br>SI2386683T T1<br>RU2012150441 A<br>PT2386683E E<br>DK2386683T T3<br>ES2464733T T3<br>NZ603756 A<br>KR20130064072 A<br>JP2013525621 A<br>US2013131193 A1<br>MX2012012449 A<br>SG184556 A1<br>CN102869831 A<br>CA2796132 A1<br>AU2011246521 A1<br>AU2011246521B B2<br>TW201139783 A<br>UY33355 A<br>EP2563967 A1<br>EP2386683 A1<br>EP2386683 B1 | 04.11.2013<br>31.07.2014<br>10.06.2014<br>27.05.2014<br>23.06.2014<br>03.06.2014<br>20.12.2013<br>17.06.2013<br>20.06.2013<br>23.05.2013<br>21.11.2012<br>29.11.2012<br>09.01.2013<br>03.11.2011<br>01.11.2012<br>19.09.2013<br>16.11.2011<br>01.12.2011<br>06.03.2013<br>16.11.2011<br>19.03.2014 |
| -----<br>WO 2013/126321 A1                    | -----<br>29.08.2013 | -----<br>JP2015508123 A<br>KR20140129032 A<br>MX2014009651 A<br>CN104220395 A<br>AR090139 A1<br>US2013225732 A1<br>US8686070 B2<br>EP2817271 A1                                                                                                                                                                                                                   | -----<br>16.03.2015<br>06.11.2014<br>08.09.2014<br>17.12.2014<br>22.10.2014<br>29.08.2013<br>01.04.2014<br>31.12.2014                                                                                                                                                                              |
| -----<br>WO 2012/052617 A1                    | -----<br>26.04.2012 | -----<br>EP2630296 A1<br>FI20106078 A<br>FI124324B B                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | -----<br>28.08.2013<br>19.04.2012<br>30.06.2014                                                                                                                                                                                                                                                    |
| -----<br>WO 2011/059398 A1                    | -----<br>19.05.2011 | -----<br>RU2012124267 A<br>JP2013510963 A<br>CN103025813 A<br>US2012216718 A1<br>US8658287 B2<br>CA2780478 A1<br>EP2501753 A1<br>EP2501753 A4                                                                                                                                                                                                                     | -----<br>27.12.2013<br>28.03.2013<br>03.04.2013<br>30.08.2012<br>25.02.2014<br>19.05.2011<br>26.09.2012<br>22.01.2014                                                                                                                                                                              |
| -----                                         | -----               | -----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | -----                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070506

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08K3/36** (2006.01)

**C08L1/02** (2006.01)

**C08J3/075** (2006.01)

**D21C9/00** (2006.01)

**D21B1/12** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES2015/070506

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**Ver Hoja Adicional**

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)  
C08K, C08L, C08J, D21C, D21B, 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, WPIAP, TXTE, EMBASE, BIOSIS, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, PUBMED

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                                                                                                                                                                                             | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| X          | WO 2011/134938 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG) 03.11.2011, página 4, líneas 27-30; página 5, líneas 2-13; página 6, líneas 13-19, 29-30; página 7, líneas 5-13; página 8, línea 25-página 9, línea 2; página 9, líneas 7-10, 26-29; página 11, líneas 1-7, 18-22.                                           | 1-20,23-26                             |
| Y          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 21,22                                  |
| X          | WO 2013/126321 A1 (HERCULES INCORPORATED) 29.08.2013, párrafos [0018], [0024], [0028], [0039], [0042].                                                                                                                                                                                               | 1-20,23-26                             |
| Y          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 21,22                                  |
| Y          | WO 2012/052617 A1 (MZYMES OY) 26.04.2012, párrafos [0010], [0015], [0024]-[0031].                                                                                                                                                                                                                    | 21,22                                  |
| X          | SOHEILMOGHADDAM, M. et al. "Characterization of bio regenerated cellulose/sepiolite nanocomposite films prepared via ionic liquid". Polymer Testing, Febrero 2014, Volumen 33, páginas 121-130. Ver página 121, resumen; página 122, apartado 2.1; página 124, apartado 3.2; página 128, apartado 4. | 1,2,4,7,8,26                           |

☒ 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:                                                                                                                                               | "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.     |
| "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.                                                                                      | "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.                                                                                    |
| "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.                                                                   | "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. |
| "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). | "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.                                                                                                                                                                                                                 |
| "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.                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                |

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
31/07/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**03 de agosto de 2015 (03/08/2015)**

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  
G. Esteban García  
Nº de teléfono 91 3495425

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070506

| C (Continuación). |                                                                                                                                                                                                                                                      | DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES     |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Categoría *       | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                                                                                                                                             | Relevante para las reivindicaciones nº |
| P,X               | WICKLEIN, B. et al. "Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide". Nature Nanotechnology, Marzo 2015, Volumen 10, páginas 277-283. Ver página 277, resumen; página 282, métodos. | 1,3,4,6,8-11,14,16,17,19,26            |
| A                 | WO 2011/059398 A1 (KTH HOLDING AB) 19.05.2011, página 2, líneas 15-29; página 3, líneas 26-32; página 4, líneas 26-30.                                                                                                                               | 1-26                                   |
| A                 | RUÍZ-HITZKY, E. et al. "Fibrous clays based bionanocomposites". Progress in Polymer Science 2013, Volumen 38, páginas 1392-1414. [Disponible en línea el 09.05.2013]. Ver página 1392, resumen; página 1395, tabla 2 y columna 1, párrafo 1.         | 1-26                                   |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070506

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Fecha de Publicación                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2011/134938 A1                                     | 03.11.2011           | CL2012002984 A1<br>SI2386683T T1<br>RU2012150441 A<br>PT2386683E E<br>DK2386683T T3<br>ES2464733T T3<br>NZ603756 A<br>KR20130064072 A<br>JP2013525621 A<br>US2013131193 A1<br>MX2012012449 A<br>SG184556 A1<br>CN102869831 A<br>CA2796132 A1<br>AU2011246521 A1<br>AU2011246521B B2<br>TW201139783 A<br>UY33355 A<br>EP2563967 A1<br>EP2386683 A1<br>EP2386683 B1 | 04.11.2013<br>31.07.2014<br>10.06.2014<br>27.05.2014<br>23.06.2014<br>03.06.2014<br>20.12.2013<br>17.06.2013<br>20.06.2013<br>23.05.2013<br>21.11.2012<br>29.11.2012<br>09.01.2013<br>03.11.2011<br>01.11.2012<br>19.09.2013<br>16.11.2011<br>01.12.2011<br>06.03.2013<br>16.11.2011<br>19.03.2014 |
| -----<br>WO 2013/126321 A1                            | -----<br>29.08.2013  | -----<br>JP2015508123 A<br>KR20140129032 A<br>MX2014009651 A<br>CN104220395 A<br>AR090139 A1<br>US2013225732 A1<br>US8686070 B2<br>EP2817271 A1                                                                                                                                                                                                                   | -----<br>16.03.2015<br>06.11.2014<br>08.09.2014<br>17.12.2014<br>22.10.2014<br>29.08.2013<br>01.04.2014<br>31.12.2014                                                                                                                                                                              |
| -----<br>WO 2012/052617 A1                            | -----<br>26.04.2012  | -----<br>EP2630296 A1<br>FI20106078 A<br>FI124324B B                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | -----<br>28.08.2013<br>19.04.2012<br>30.06.2014                                                                                                                                                                                                                                                    |
| -----<br>WO 2011/059398 A1                            | -----<br>19.05.2011  | -----<br>RU2012124267 A<br>JP2013510963 A<br>CN103025813 A<br>US2012216718 A1<br>US8658287 B2<br>CA2780478 A1<br>EP2501753 A1<br>EP2501753 A4                                                                                                                                                                                                                     | -----<br>27.12.2013<br>28.03.2013<br>03.04.2013<br>30.08.2012<br>25.02.2014<br>19.05.2011<br>26.09.2012<br>22.01.2014                                                                                                                                                                              |
| -----                                                 | -----                | -----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | -----                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

## CLASIFICACIONES DE INVENCION

**C08K3/36** (2006.01)

**C08L1/02** (2006.01)

**C08J3/075** (2006.01)

**D21C9/00** (2006.01)

**D21B1/12** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)