

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 829 705**

51 Int. Cl.:

D06M 15/05 (2006.01)

C12P 19/04 (2006.01)

B32B 5/02 (2006.01)

D06M 101/04 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2011 PCT/EP2011/067777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12049198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2011 E 11779115 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 2627816**

54 Título: **Material de soporte con superficie recubierta de nanocelulosa**

30 Prioridad:

27.09.2011 GB 201116630

12.10.2010 GB 201017220

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2021

73 Titular/es:

PROF. BISMARCK, ALEXANDER (50.0%)

Goltzgasse 7

1190 Vienna, AT y

DR. LEE, KOON-YANG (50.0%)

72 Inventor/es:

LEE, KOON YANG;

BHARADIA, PUJA y

BISMARCK, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 829 705 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

Material de soporte con superficie recubierta de nanocelulosa

- 5 El interés de la investigación en la utilización de fibras naturales, tales como fibras vegetales como refuerzo para los polímeros, está resurgiendo en el campo de la ingeniería. Las fibras naturales presentan varias ventajas, incluyendo su disponibilidad global, elevadas resistencia y módulo específico, baja densidad, biodegradabilidad y renovabilidad. Una aplicación particular de dichos polímeros reforzados es su utilización en materiales de composite.
- 10 Un composite es un producto estructural constituido de dos o más componentes diferentes. Aunque cada uno de los componentes se mantiene diferenciado físicamente, los materiales de composite muestran una combinación sinérgica de las propiedades de cada componente, dando como resultado un material con características extremadamente favorables y útiles. Los composites están compuestos generalmente de un componente de matriz y un componente de refuerzo. El refuerzo proporciona las propiedades mecánicas y/o físicas especiales del material y se proporciona
- 15 en forma de fibras o fragmentos de material. La matriz circunda y liga las fibras o fragmentos entre sí, proporcionando un material que es duradero, estable frente al calor, estable frente a la corrosión, maleable, fuerte, rígido y ligero. Los composites fabricados con materiales de relleno sintético, tales como fibras de vidrio o carbono, son ampliamente utilizados para muchas aplicaciones, tales como deportes, automoción y la industria aeroespacial. Su éxito se debe a sus propiedades específicas, basadas en la fuerte interacción entre los diferentes componentes y una gran estabilidad.
- 20 La resistencia y rigidez de un material de composite dependerá de la resistencia y rigidez del componente de refuerzo y su interacción con el componente de matriz. Una interacción mecánica débil entre el componente de refuerzo y el componente de matriz resulta en un material de composite con aplicaciones prácticas limitadas. La mejora de la interacción de los componentes de refuerzo y de la matriz proporciona materiales de composite que son más fuertes,
- 25 más duraderos y menos susceptibles a la carga y desgaste.
- Sin embargo, existen varios problemas asociados a la utilización de fibras naturales para polímeros de refuerzo, incluyendo la variabilidad inherente de las dimensiones y propiedades mecánicas de las fibras, incluso dentro del mismo cultivo. Además, la utilización de fibras naturales en composites se ha visto limitada por su baja estabilidad
- 30 térmica, la reducción resultante de las propiedades de tracción después del procesamiento y su naturaleza hidrofílica inherente. Los intentos por conseguir que las fibras naturales sean más hidrofóbicas (mejorando de esta manera la compatibilidad entre las fibras naturales hidrofílicas y las matrices de polímero hidrofóbicas) han incluido la sililación (Mehta G, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M., J. Appl. Polym. Sci. 99(3):1055-1068, 2006; Ganan P, Garbizu S, Llano-Ponte R, Mondragon I., Polym Compos. 26(2):121-127, 2005; Pothan LA, Thomas S, Groeninckx G. Compos Pt A-Appl Sci Manuf. 37(9):1260-1269, 2006 y Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. Compos Pt B-Eng. 30(3):321-331, 1990), la acetilación (Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, Panayiotou C.. Compos Pt A-Appl Sci Manuf. 36(8):1110-1118, 2005), benzoilación (Nair KCM, Thomas S, Groeninckx G., Compos. Sci. Technol. 61(16):2519-2529, 2001), agentes de acoplamiento maleados (Mishra S, Naik JB, Patil YP. Compos. Sci. Technol. 60(9):1729-1735, 2000), tratamiento con isocianato (George J, Janardhan R, Anand JS, Bhagawan SS, Thomas S. Polymer. 37(24):5421-5431, 1996) e injertación con polímero de fibras naturales (Kaith BS, Kalita S. Express Polym Lett. 2(2):93-100, 2008). Aunque dichos métodos han mejorado la hidrofobicidad de las fibras naturales, dichos tratamientos químicos implican la utilización de grandes cantidades de compuestos químicos peligrosos y los desechos químicos deben manipularse y gestionarse de manera correcta. Ello añade costes
- 40 adicionales a la producción de composites reforzados con fibra natural (modificada).
- 45 Se han utilizado fibras de celulosa o vegetales en algunas aplicaciones en la técnica como agentes de refuerzo, tal como la fabricación de papel. Existen varias fuentes de fibras de celulosa. Las microfibrillas de celulosa pueden extraerse a partir de pulpa de madera o de algodón. Los triquitos de celulosa denominados tunicina también pueden extraerse a partir de los tunicados, un animal marino. Finalmente, la celulosa bacteriana o nanocelulosa puede producirse en cepas bacterias específicas; el producto más eficiente es *Acetobacter xylinum*.
- 50 El documento nº WO89/01074 se refiere a un producto de tipo tejido no tejido que utiliza un ligante de celulosa bacteriana y a métodos para la preparación de dicho producto.
- 55 La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1 a 18, adjuntas. La presente invención proporciona un nuevo procedimiento para la producción de un material reforzado con nanocelulosa.
- Por lo tanto, el primer aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la producción de un material de soporte de superficie recubierta, que comprende:
- 60
- poner en contacto un material de soporte con una dispersión acuosa de nanocelulosa, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa de recubrimiento del material de soporte está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte.
- 65 Se apreciará que la nanocelulosa para los fines de esta invención es nanocelulosa aislada (es decir, en la que la nanocelulosa es celulosa bacteriana; el material de soporte se pone en contacto con una dispersión acuosa de celulosa

bacteriana en ausencia de un microorganismo productor de celulosa). Por lo tanto, la nanocelulosa se extrae, aísla y/o purifica antes de la formación de la dispersión acuosa de nanocelulosa.

Para los fines de esta invención, la nanocelulosa es celulosa cristalina con por lo menos una dimensión (es decir, altura, longitud o profundidad) inferior a 100 nm. La fuente de la nanocelulosa no se encuentra limitada. Por lo tanto, la nanocelulosa puede extraerse a partir de una planta, tal como pulpa de madera o algodón, o puede extraerse de un animal, tal como un tunicado. Alternativamente, la celulosa puede producirse en bacterias. La nanocelulosa puede proporcionarse en forma de celulosa nanofibrilada, nanotriquitos de celulosa o celulosa bacteriana. La nanocelulosa puede purificarse antes de su contacto con el material de soporte. En el caso de que la nanocelulosa sea celulosa bacteriana, la celulosa bacteriana puede purificarse mediante tratamiento bajo condiciones básicas para eliminar la totalidad de los microorganismos. Alternativamente, la celulosa puede purificarse mediante centrifugación.

La nanocelulosa puede extraerse a partir de una fuente de la misma, por ejemplo de un alimento, tal como *Nata-de-coco*, o puede aislarse a partir de un cultivo bacteriana de un microorganismo productor de celulosa. Entre los ejemplos de dicho microorganismo productor de celulosa se incluyen microorganismos procedentes de los géneros *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Alcaligenes*, *Agrobacterium*, *Sarcina* y/o *Pseudomonas*. El microorganismo puede ser una cepa adaptada al cultivo bajo condiciones de agitación, tal como *Acetobacter xylinum* BPR2001.

La forma y tamaño de la celulosa dependerá de la fuente de la celulosa. La celulosa se proporciona preferentemente en forma de una nanofibra con un grosor de entre 0,5 y 50 nm, preferentemente de entre 1 y 20 nm, más preferentemente de entre 2 y 10 nm, lo más preferentemente de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 nm. La fibra de celulosa preferentemente presenta una anchura de entre 0,5 y 100 nm; preferentemente de entre 1 y 50 nm, más preferentemente de entre 5 y 20 nm. La fibra de celulosa preferentemente presenta una longitud de 0,5 a 1000 micrómetros, preferentemente de 1 a 500 micrómetros, más preferentemente de 5 a 300 micrómetros, lo más preferentemente de 10 a 150 micrómetros. La celulosa se produce preferentemente en forma de una nanofibra, tal como una nanofibrilla en forma de cinta.

La nanocelulosa se proporciona en la forma de una dispersión o suspensión acuosa, o un lodo. De esta manera, la mayoría de la nanocelulosa no se disolverá en la solución acuosa. La dispersión puede prepararse mediante la mezcla de la nanocelulosa con una solución acuosa, por ejemplo agua. La nanocelulosa puede mezclarse con el agua mediante agitación, por ejemplo mediante agitación, sonicación, molienda coloidal, trituración u homogeneización.

El soporte se pone en contacto con la dispersión acuosa de nanocelulosa, preferentemente el soporte se sumerge o se introduce en la dispersión acuosa de nanocelulosa (es decir, mediante inmersión en lodo). El soporte preferentemente se pone en contacto con la dispersión acuosa de nanocelulosa a temperatura ambiente durante un periodo de 1 a 2 horas, a 7 días, por ejemplo de 1 a 7 días, tal como de 2 a 5 días, preferentemente de 3 días. El experto en la materia apreciará que el tiempo requerido para proporcionar el recubrimiento del soporte dependerá de la hidrofiliidad y/o incorporación de agua del soporte. Como regla general, el tiempo mínimo requerido será el tiempo necesario para obtener la saturación de humedad máxima del soporte al sumergirlo en agua.

El soporte se proporciona en forma de un polímero. En particular, el soporte puede proporcionarse en forma de un pellet, unos polvos, fibras sueltas, una estera de fibras tejidas o no tejidas, una cuerda o estopa. El polímero es preferentemente un componente de refuerzo o un componente de matriz tal como se utiliza en la técnica para la fabricación de materiales de composite. Para los fines de la presente invención, el soporte es preferentemente un soporte hidrofílico.

El soporte se proporciona preferentemente en la forma de una fibra, pellet o unos polvos, más preferentemente en forma de una fibra. El polímero puede ser un polímero sintético o un polímero derivado o presente naturalmente. En particular, el polímero puede ser una fibra naturalmente presente o una fibra a base de polímero sintético. Para los fines de la presente invención, el polímero es preferentemente un polímero hidrofílico (es decir, el polímero proporciona sitios de unión de hidrógeno).

El polímero puede ser un polímero bioderivado sintético, tal como poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), poliésteres bacterianos o polímeros de celulosa sintética, semisintética o modificada, tal como butirato de acetato de celulosa (BAC), butirato de celulosa, polipropileno (PP), poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), Lyocell o rayón. El polímero puede ser un polímero naturalmente presente, tal como gluten de trigo, zeína de maíz, lana, celulosa o almidón. La fibra puede derivarse u obtenerse a partir de una planta o animal. En particular, la fibra preferentemente se extrae de una planta, tal como uno o más de abacá, bambú, banana, fibra de coco, cáscara de coco, algodón, lino, henequén, cáñamo, lúpulo, yute, palma, ramio o sisal. Más preferentemente, la fibra es una fibra de sisal.

En el caso de que el soporte se obtenga o derive de una fuente natural, el soporte puede ser biodegradable. Se apreciará que la provisión de un material biodegradable reforzado proporcionará beneficios, particularmente en el caso de que se utilice en materiales de composite.

Tras la inmersión del soporte, puede extraerse de la dispersión acuosa de celulosa bacteriana y secarse. En una realización, el procedimiento del primer aspecto comprende además la etapa de:

- extraer de la dispersión el material de soporte recubierto, y
- opcionalmente secar el material de soporte.

La etapa de extracción de la dispersión del material de soporte recubierto puede llevarse a cabo mediante extracción mecánica del soporte, por ejemplo mediante la utilización de pinzas. El material de soporte puede secarse según cualesquiera métodos conocidos de la técnica, por ejemplo, secado al aire, secado en horno, liofilización, secado al vacío, irradiación infrarroja, etc. El método mediante el cual se seca el material de soporte puede presentar un impacto sobre la orientación y disposición del recubrimiento de celulosa bacteriana sobre el material de soporte y puede, por lo tanto, modificarse para manipular la forma del material producido mediante el primer aspecto de la invención.

En una realización particular del primer aspecto, el material de soporte de superficie recubierta se seca bajo calentamiento. Preferentemente, el material de soporte se seca a temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo a una temperatura de entre 50°C y 150°C, preferentemente a 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C o 140°C. La temperatura de secado puede proporcionarse en forma de un abanico de temperaturas seleccionadas de cualquiera de las temperaturas discretas indicadas anteriormente, por ejemplo 70°C a 90°C. El secado puede llevarse a cabo al aire o bajo vacío. El secado del material de soporte resulta en una capa de nanocelulosa densa sobre la superficie del material. Por lo tanto, el primer aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la producción de un material de soporte de superficie recubierta, que comprende:

- poner en contacto un material de soporte con una dispersión acuosa de nanocelulosa,
- extraer de la dispersión el material de soporte recubierto, y
- secar el material de soporte a una temperatura de entre 70°C y 90°C, preferentemente a 80°C,

en el que la nanocelulosa se proporciona en forma de una capa de celulosa bacteriana sobre la superficie del material de soporte, preferentemente en el que la capa de celulosa bacteriana es una capa densa de celulosa bacteriana. En una capa densa, la celulosa bacteriana puede formar una capa que cubre sustancialmente el material de soporte.

Alternativamente, el material de soporte de superficie recubierta inicialmente se seca parcialmente interponiendo el material de soporte entre dos trozos de un material absorbente, tal como papel de filtro. Puede aplicarse presión en el trozo superior y/o inferior de material absorbente, por ejemplo mediante la adición de un peso para incrementar la extracción de líquido del material de soporte. A continuación, el material de soporte puede secarse adicionalmente a una temperatura de entre 30°C y 150°C, preferentemente a 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C o 140°C. La temperatura de secado puede proporcionarse en forma de un abanico de temperaturas seleccionadas de cualquiera de las temperaturas discretas indicadas anteriormente, por ejemplo 30°C a 50°C. El secado preferentemente se lleva a cabo en un horno de aire. Dicho método de secado en dos etapas resulta en la formación de «fibras» en forma de pelos o un soporte peludo, en el que la nanocelulosa está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte. Por lo tanto, el primer aspecto de la invención proporciona además un procedimiento para la producción de un material de soporte de superficie recubierta, que comprende:

- poner en contacto un material de soporte con una dispersión acuosa de nanocelulosa,
- extraer de la dispersión el material de soporte recubierto, y
- secar el material de soporte mediante interposición del material de soporte entre dos trozos de material absorbente, seguido del secado en un horno de aire a una temperatura de entre 30°C y 50°C, preferentemente a 40°C,

en el que la nanocelulosa del recubrimiento se encuentra orientada en perpendicular a la superficie de soporte.

En determinadas realizaciones de un método que comprende las etapas de:

- extraer el material de soporte recubierto respecto de la dispersión, y
- opcionalmente secar el material de soporte,

la etapa de extracción se lleva a cabo mediante filtración de la dispersión, por ejemplo filtración al vacío, o mediante evaporación, por ejemplo bajo presión reducida (es decir, al vacío) y/o mediante calentamiento.

El experto en la materia apreciará que las etapas de extracción del material de soporte recubierto respecto de la dispersión y de secado del material de soporte recubierto pueden llevarse a cabo en una única etapa, por ejemplo mediante evaporación (p.ej., mediante calentamiento y/o bajo presión reducida). Por ejemplo, la dispersión que comprende el material de soporte recubierto puede calentarse para extraer el material de soporte recubierto respecto de la dispersión mediante evaporación y secar el material de soporte.

Al extraer el material de soporte recubierto respecto de la dispersión mediante filtración, por ejemplo mediante filtración al vacío, el material de soporte puede estar ligado por la nanocelulosa (es decir, formar un cuerpo que comprende material de soporte recubierto ligado por la nanocelulosa). En realizaciones en las que el material de soporte recubierto

se extrae de la dispersión mediante filtración, el material de soporte puede inicialmente secarse parcialmente mediante interposición del material de soporte entre dos trozos de un material absorbente, tal como papel de filtro. Puede aplicarse presión en el trozo superior y/o inferior de material absorbente, por ejemplo mediante la adición de un peso para incrementar la extracción de líquido del material de soporte. A continuación, el material de soporte puede secarse adicionalmente a una temperatura de entre 30°C y 150°C, preferentemente a 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C o 140°C. La temperatura de secado puede proporcionarse en forma de un abanico de temperaturas seleccionadas de cualquiera de las temperaturas discretas indicadas anteriormente, por ejemplo 50°C a 70°C. Por lo tanto, el primer aspecto de la invención proporciona además un procedimiento para la producción de un material de soporte de superficie recubierta, que comprende:

- poner en contacto un material de soporte con una dispersión acuosa de nanocelulosa,
- extraer el material de soporte recubierto respecto de la dispersión mediante filtración de la dispersión,
- secar el material de soporte mediante interposición del material de soporte entre dos trozos de material absorbente, y
- opcionalmente secar en un horno de aire a una temperatura de entre 50°C y 70°C, preferentemente a 60°C.

El material modificado puede almacenarse a temperatura y presión ambientales.

Se ha encontrado que la producción de una capa de recubrimiento de nanocelulosa densa sobre la superficie del material de soporte o bien fibras pilosas recubiertas de nanocelulosa, en las que la nanocelulosa se encuentra orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte resulta en un incremento de la superficie del material de soporte en comparación con el material de soporte no modificado.

En una característica preferente del primer aspecto de la invención, el soporte puede modificarse mediante tratamientos físicos o químicos antes del contacto con la nanocelulosa, tal como los tratamientos de plasma o corona a presión atmosférica o a baja presión, lavado o extracción con solvente, blanqueado, ebullición o lavado, por ejemplo en una solución básica, tal como solución de hidróxido sódico. En particular, el soporte puede lavarse con un solvente, tal como un solvente orgánico (es decir, acetona, acetato de etilo, etc., o un alcohol, tal como etanol, metanol, propanol, butanol, etc.) antes de exponer el soporte a una suspensión acuosa o lodo de nanocelulosa.

El segundo aspecto de la invención se refiere a un material de soporte recubierto con nanocelulosa, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa de recubrimiento del material de soporte está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el material de soporte está ligado por la nanocelulosa.

El tercer aspecto de la invención se refiere a un material de composite que comprende un refuerzo y una matriz, en el que el refuerzo comprende un material de soporte de superficie recubierta con nanocelulosa, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa de recubrimiento del material de soporte está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte. El material de composite del tercer aspecto es un nanocomposite de celulosa.

En una realización preferente del tercer aspecto de la invención, la matriz comprende celulosa. La celulosa preferentemente se dispersa por la matriz.

El material obtenible mediante el procedimiento del primer aspecto puede utilizarse como agente de refuerzo para la fabricación de composites. Por lo tanto, el material puede agruparse con cualquier matriz convencional conocida por el experto en la materia. En el caso de que el material sea biodegradable, a fin de conservar la renovabilidad y biodegradabilidad del material, pueden utilizarse como matriz, polímeros bioderivados, tales como poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA, poliésteres bacterianos), policarbonatos o polímeros de celulosa modificada (butirato de acetato de celulosa (BAC) o butirato de celulosa) o pulpa de celulosa, así como resinas epoxi, tales como resinas de origen vegetal (por ejemplo, aceite de soja epoxidizado acrilado (AESO) o aceite de linaza epoxidizado).

En una realización particularmente preferente, el material de soporte de superficie recubierta se utiliza como un refuerzo para un poliláctido, por ejemplo poli-L-láctido (PLLA), para crear composites jerárquicos verdes. La superficie incrementada del material de soporte de superficie recubierta incrementa la rugosidad superficial del material de soporte de superficie recubierta y resulta en un entrelazado mecánico potenciado entre las fibras y la matriz. El composite resultante muestra propiedades mecánicas mejoradas, propiedades frente a la tracción, propiedades viscoelásticas y propiedades de flexión de los composites jerárquicos en comparación con PLLA puro.

Alternativamente, el tercer aspecto de la invención se refiere a un material de composite que comprende un refuerzo y una matriz, en el que la matriz comprende un material de soporte de superficie recubierta con nanocelulosa, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa de recubrimiento del material de soporte está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte. La matriz que comprende el material producido mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención puede combinarse con cualquier refuerzo convencional conocido por

el experto en la materia. En el caso de que la matriz sea biodegradable, el refuerzo preferentemente también es biodegradable.

El cuarto aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un material de composite según el tercer aspecto de la invención que comprende impregnar, mezclar o extruir el refuerzo con la matriz, tal como un polímero o una resina. En determinadas realizaciones, el material de soporte de superficie recubierta es un material de soporte de superficie recubierta en el que el material de soporte está ligado por nanocelulosa. El composite puede fabricarse utilizando cualquier procedimiento adecuado, tal como moldeo por transferencia de resina, moldeo laminar, moldeo de infusión de resina o mediante impregnación de polvos, moldeo por inyección y moldeo por compresión. Por ejemplo, el material de soporte de superficie recubierta puede impregnarse con una resina, tal como aceite de soja epoxidizado acrilado (AESO) o aceite de linaza epoxidizado y después curarse, por ejemplo mediante calentamiento, opcionalmente en presencia de una especie iniciadora. En otro ejemplo, el material de soporte de superficie recubierta puede dispersarse en una solución de un polímero, tal como PLA, después de lo cual puede eliminarse el solvente. Alternativamente, el material de soporte de superficie recubierta puede impregnarse, mezclarse o extruirse con unos polvos de polímero o una fibra de polímero, preferentemente un polímero termoplástico, permitiendo que el material de composite se conforme o consolide con calor en una forma deseada.

El procedimiento del cuarto aspecto de la invención puede comprender, además:

- filtrar el material de soporte a partir de una dispersión acuosa de nanocelulosa, preferentemente filtración al vacío, y
- opcionalmente secar el material de composite.

En determinadas realizaciones, el material de matriz se dispersa en la dispersión acuosa de nanocelulosa. En otras realizaciones, el material de matriz es un polímero, preferentemente un polímero termoplástico. En otra realización, el material de matriz son unos polvos de polímero o una fibra de polímero. El material de matriz puede ser una matriz tal como se indica con respecto al tercer aspecto de la invención. Los materiales de composite producidos mediante dicho método posteriormente pueden moldearse en una forma deseada, por ejemplo mediante moldeo por compresión o prensado en caliente. El material de soporte y la etapa de secado puede ser tal como se indica con respecto al primer aspecto.

El quinto aspecto de la invención se refiere a un artículo producido a partir del material de composite del tercer aspecto de la invención o de un material de composite producido mediante el procedimiento del cuarto aspecto. El material de composite se proporciona particularmente para la utilización en aplicaciones de carga reducida, incluyendo, aunque sin limitación, el envasado, o la utilización en las industrias de la automoción, de los electrodomésticos, del sector deportivo y/o de la construcción. El artículo del quinto aspecto se produce preferentemente a partir de un material de composite totalmente biodegradable.

Todas las características preferentes de cada uno de los aspectos de la invención se aplican a todos los demás aspectos *mutatis mutandis*.

Definiciones

Una capa densa de nanocelulosa es un material de soporte recubierto con nanocelulosa, en el que las fibras de nanocelulosa están suficientemente orientadas a lo largo de la superficie del material de soporte para formar una capa sustancialmente continua. Se apreciará que la capa densa puede estar compuesta de fibras de nanocelulosa apiladas o en capas unas sobre otras, en donde las fibras más próximas al soporte presentarán por lo menos una parte del eje longitudinal de la fibra en contacto con el soporte (es decir, son fibras de contacto con el soporte). Pueden apilarse o aplicarse en capas fibras adicionales de nanocelulosa sobre las fibras de contacto con el soporte a fin de incrementar el grosor de la capa densa sobre el soporte. Dichas fibras adicionales pueden no estar en contacto con el material de soporte.

Por lo tanto, el material de soporte de la invención se recubre con nanocelulosa, en el que una parte del recubrimiento está en contacto con la superficie de soporte y en el que las fibras de la parte del recubrimiento en contacto con la superficie del soporte presentan por lo menos una parte o porción de su eje longitudinal en contacto con la superficie de soporte.

En la capa densa, las fibras de contacto con el soporte están orientadas de manera que por lo menos una parte del eje longitudinal de las fibras se encuentra en contacto con la superficie del soporte. Las fibras pueden encontrarse totalmente alineadas (y, por lo tanto, en contacto) con la superficie. En dicho caso, sustancialmente la totalidad del eje longitudinal de las fibras se encuentra en contacto con la superficie del soporte. Alternativamente, las fibras pueden encontrarse en contacto con el soporte pero no encontrarse enteramente alineadas. En dicho caso, una parte del eje longitudinal de las fibras se encuentra en contacto con la superficie. Las fibras se encuentran en contacto con el soporte y entre sí de manera que se forma una capa continua. Una capa densa comprende la provisión de fibras en una forma extendida y/o en donde las fibras están dobladas.

Una fibra pilosa o un soporte peludo es un material de soporte recubierto con nanocelulosa, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa se encuentra orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte. En el caso de que la nanocelulosa del recubrimiento se encuentre "orientada perpendicularmente", en el contexto de la presente exposición, se hace referencia a que parte, o en algunas realizaciones sustancialmente la totalidad, de la nanocelulosa, en lugar de encontrarse alineada con la superficie del material de soporte, se extiende en ángulo a partir del mismo (ello comprende no sólo nanocelulosa que se extiende en un ángulo de 90 grados respecto a la superficie del material de soporte, sino que también comprende nanocelulosa que se extiende en cualquier ángulo respecto al mismo, en lugar de encontrarse totalmente alineada con la superficie).

La morfología de la superficie del material de soporte (es decir, esté recubierta con fibras pilosas o con una capa densa) puede determinarse mediante la inspección visual de la superficie del material de soporte, por ejemplo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Tal como se expone en la figura 1(d), las fibras pilosas se extienden desde la superficie del material de soporte. A la inversa, tal como se expone en las figuras 1(b) y (c), las fibras de la capa densa forman una capa de recubrimiento sobre la superficie del material de soporte.

Un material de soporte de superficie recubierta es un material de soporte, parte o preferentemente sustancialmente la totalidad de la superficie del cual se encuentra recubierto con nanocelulosa. Lo anterior pretende comprender un material de soporte recubierto con un soporte denso y peludo, tal como se ha indicado anteriormente. Dicho término también pretende comprender un material de soporte en el que la nanocelulosa recubre el material de soporte y además actúa como un ligante que liga el material de soporte entre sí. De esta manera, un material de soporte de superficie recubierta comprende un cuerpo que comprende material de soporte ligado con nanocelulosa.

La invención puede ponerse en práctica de diversas maneras y se describen varias realizaciones específicas a título de ejemplo para ilustrar la invención en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra micrografías electrónicas de barrido que muestran: (a) fibras de sisal puro, (b) fibras de sisal densamente recubiertas con celulosa bacteriana (CB) a baja ampliación, (c) fibras de sisal densamente recubiertas con CB a alta ampliación, y (d) fibras de sisal recubiertas con CB "pilosas".

La figura 2 ilustra la superficie fracturada de composites jerárquicos reforzados con fibra en la interfaz fibra-matriz y la superficie fracturada global. (a) (b) son PLLA-sisal, (c) (d) son fibras de sisal densamente recubiertas con nanocelulosa que contienen PLLA, (e) (f) son fibras de sisal recubiertas con celulosa pilosas que contienen PLLA, (g) (h) son PLLA-sisal-CB, (i) (j) son fibras de sisal densamente recubiertas con nanocelulosa que contienen CB-PLLA, y (k) (l) son fibras de sisal recubiertas con celulosa pilosas que contienen CB-PLLA, respectivamente. (a), (c), (e), (g), (i) y (k) son a ampliaciones más bajas. (b), (d), (f), (h), (j) y (l) son a ampliaciones más altas, y la figura 3 ilustra gráficos que muestran la dependencia de la temperatura de los módulos de almacenamiento y $\tan \delta$ de PLLA puro y sus composites jerárquicos.

La figura 4 ilustra un esquema de un método para producir una malla de fibras de sisal y una malla de fibras de sisal utilizando celulosa bacteriana (CB) como ligante.

La figura 5 ilustra el módulo de almacenamiento de (a) AESO puro, (b) AESO-sisal y (c) AESO-sisal-CB como función de la temperatura ambiente.

La figura 6 ilustra el factor de disipación de la energía ($\tan \delta$) de AESO puro, AESO-sisal y AESO-sisal-CB.

A continuación, se ilustra la presente invención en referencia a uno o más de los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplos

Materiales

Se adquirió poli(ácido L-láctico) (PLLA) de Biomer GmbH (L9000, PM $\geq$ 150 kDa, contenido de D $\approx$ 1,5%) y se utilizó como la matriz para la producción de composites jerárquicos. Se utilizó 1,4-dioxano (Sigma-Aldrich, reactivo ACS, pureza $\geq$ 99%) como el solvente para disolver PLLA. Se adquirió hidróxido sódico (grado purum, pellets) de Acros Organics. Las fibras de sisal sueltas fueron proporcionadas por Wigglesworth & Co. Ltd. (London, Reino Unido). Estas fibras se habían cultivado en África Oriental. El cultivo recolectado se dejó en el campo durante aproximadamente 3 a 4 semanas de enriamiento de campo a fin de permitir la acción combinada de temperatura, humedad y bacterias para aflojar las fibras. Después de dicho procedimiento de enriamiento, las fibras de sisal enriadas se introdujeron en una herramienta rudimentaria con la que se sacaron las fibras manualmente, se lavaron con agua y se secaron al sol durante un día. Se extrajo la celulosa bacteriana (CB) a partir de *Nata-de-coco* disponible comercialmente (gel de coco CHAOKOH en jarabe, Ampol Food Processing Ltd, Nakorn Pathom, Tailandia).

Extracción y purificación de CB

Se extrajo CB de 10 botes de *Nata-de-coco*, en lotes de 5 botes. Para cada lote, los geles de coco de *Nata-de-coco* se enjuagaron tres veces con 5 l de agua desionizada para eliminar el jarabe de azúcar y se mezclaron durante 1 min utilizando un mezclador de laboratorio (Waring Blender LB20EG, Christison Particle Technologies, Gateshead, Reino Unido). A continuación, la CB mezclada se homogeneizó en 5 l de agua a 20.000 rpm durante 2 min utilizando un

homogeneizador (Polytron PT 10-35 GT, Kinematica, Suiza) y se centrifugó a 14.000g para eliminar el exceso de solución de azúcar-agua. A fin de purificar adicionalmente la celulosa extraída, la CB centrifugada se dispersó nuevamente en 5 l de solución de NaOH 0,1 M sometida a calentamiento a 80°C durante 20 min para eliminar cualquier microorganismo remanente y polisacáridos solubles. La CB purificada a continuación se centrifugó y homogeneizó sucesivamente a pH neutro con agua utilizando la etapa de centrifugación-homogeneización anteriormente indicada.

Ejemplo 1

Recubrimiento de fibras de sisal con CB nanométrica

Se preparó una dispersión de CB al 0,1% en peso mediante homogeneización de 0,3 g de CB (en seco) en 300 ml de agua desionizada. Se sumergieron y equilibraron 0,5 g de fibras de sisal en dicha dispersión durante tres días a temperatura ambiente. Tras tres días de inmersión, se sacaron las fibras de la dispersión de CB-agua y se secaron de dos maneras diferentes para crear: (i) un recubrimiento de CB denso (colapsado), o (ii) "fibras pilosas", con una capa de recubrimiento de CB orientado hacia afuera en perpendicular respecto a la superficie de las fibras. Para crear un recubrimiento de CB de capa densa sobre las fibras, las fibras húmedas se secaron al vacío a 80°C durante la noche. Se crearon "fibras pilosas" mediante prensado de las fibras húmedas entre dos papeles de filtro (papel de filtro cualitativo 413, de 125 mm de diámetro, retención de partículas de 5 a 13 µm, VWR, Reino Unido) bajo un peso de 3 kg durante 10 s para secarlas parcialmente. Las "fibras de sisal pilosas" parcialmente secas a continuación se secaron en un horno de aire mantenido a 40°C. Las fibras de sisal recubiertas con una capa densa de CB se denominaron fibras de sisal puro recubiertas densamente (SPRD) y las "fibras pilosas" se denominaron "fibras de sisal puro pilosas" (FSPP).

Preparación de composites de fibra corta jerárquicos

Se prepararon dos tipos diferentes de composites jerárquicos: (i) PLLA reforzado de fibra recubierta con CB, y (ii) nanocomposites de PLLA CB reforzados de fibra recubierta con CB. Para los composites jerárquicos simples, se añadieron 2,4 g de fibras (recubiertas), cortadas en trozos de aproximadamente 10 mm de longitud, a 200 ml de 1,4-dioxano. Se añadieron 9,6 g de pellets de PLLA a dicha mezcla y se dejó que se disolviesen durante la noche a 60°C bajo agitación magnética para crear un refuerzo de fibra de 20% en peso en la matriz. A continuación, la mezcla resultante se vertió en una placa Petri y se secó al vacío (liofilizador Edwards Modulyo, Reino Unido) a temperatura ambiente para eliminar cualquier solvente remanente. El solvente se capturó en una trampa fría, que presenta el potencial de ser reutilizada en el procedimiento de disolución del polímero. Se prepararon composites jerárquicos con CB dispersada en la matriz de PLLA mediante inmersión de 1,8 g de fibras (recubiertas) en 200 ml de 1,4-dioxano y se añadieron 9,6 g de pellets de PLLA. Se dejó que la mezcla se disolviese durante la noche a 60°C bajo agitación magnética. Se añadieron 0,6 g de CB liofilizada a 150 ml de 1,4-dioxano en un vaso separado y se homogeneizaron a 20.000 rpm durante 2 min. A continuación, se añadió dicha dispersión de CB a la solución de polímero PLLA que contenía fibras de sisal y se agitó suavemente para garantizar la dispersión homogénea de la CB en la solución de fibras-polímero. Seguidamente, dicha mezcla se secó al vacío a temperatura ambiente para eliminar cualquier solvente remanente.

Producción de composites jerárquicos

Los "preimpregnados" de fibras de sisal-PLLA-CB anteriormente producidos se moldearon por inyección en barras flexibles con dimensiones de muestra de 80 mm x 12 mm x 3,5 mm utilizando un moldeador de inyección de pistón (Hakke Minijet, Thermo Scientific, Hampshire, Reino Unido). También se moldearon por inyección especímenes de ensayo de tracción (BS ISO 527:1996 tipo V) utilizando el mismo moldeador de inyección de pistón. Los especímenes de ensayo de tracción en forma de hueso de perro presentaban una longitud total de 60 mm, longitud de ensayo de 10 mm, grosor de 3 mm y la parte más estrecha de la muestra era de 3 mm. La temperatura del barril y la temperatura del molde se mantuvieron en 190°C y 70°C, respectivamente. Se moldeó por inyección PLLA puro con una presión y tiempo de inyección de 400 bar y 30 s y una postpresión y tiempo de 200 bar y 30 s. Se inyectó PLLA reforzado con fibras de sisal (recubiertas con CB) a una presión y tiempo de inyección de 500 bar y 30 s y una postpresión y tiempo de 200 bar y 30 s. Debido al incremento de viscosidad del polímero fundido, al dispersar la CB tanto sobre la superficie de las fibras de sisal como en la matriz de PLLA, los composites jerárquicos con fibras de sisal (recubiertas con CB) y la CB dispersada en la matriz se inyectaron con una presión y tiempo de inyección de 600 bar y 30 s y una postpresión y tiempo de 200 bar y 30 s.

Caracterización de fibras de sisal recubiertas con CB y sus composites jerárquicos de PLLA

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se llevó a cabo SEM para caracterizar la morfología superficial de fibras de sisal puro y recubiertas con CB. También se utilizó para caracterizar la superficie fracturada de los composites jerárquicos. Se llevó a cabo SEM utilizando un microscopio electrónico de barrido con pistola de emisión de campo de alta resolución (LEO Gemini 1525 FEG-SEM, Oberkochen, Alemania). La tensión de aceleración utilizada fue de 5 kV. Antes de la SEM, todas las muestras fueron fijadas en portamuestras de SEM utilizando lengüetas de carbono y recubiertas con Cr durante 1 min y a 75 mA.

Mediciones de superficie específica (BET)

Se llevaron a cabo isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a fin de determinar la superficie específica de fibras de sisal puro y fibras recubiertas con CB. Dicha medición se llevó a cabo utilizando un analizador de superficie y porosidad (TriStar 3000, Micromeritics Ltd., Dunstable, Reino Unido). Se calculó la superficie específica utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Antes de la medición, las fibras fueron desgasificadas a 80°C durante la noche para eliminar cualesquiera moléculas de agua adsorbidas.

Propiedades frente a la tracción de fibras individuales de fibras de sisal puro y fibras recubiertas con CB

Se llevaron a cabo ensayos de tracción de fibras individuales para investigar el efecto del recubrimiento de CB sobre las propiedades frente a la tracción de fibras de sisal. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente de acuerdo con la norma ASTM D-3822-07 utilizando un equipo de ensayo de tracción TST 350 (Linkam Scientific Instrument Ltd., Surrey, Reino Unido) a temperatura ambiente dotado de un captador dinamométrico de 200 N. La longitud de ensayo y velocidad de cruceta utilizados fueron de 20 mm y 1 mm min⁻¹, respectivamente. Se fijó una única fibra de sisal en cada extremo de una tarjeta de ensayo utilizando un adhesivo instantáneo. Se llevó a cabo un total de 10 mediciones para cada tipo de fibra a fin de obtener una media estadística. Se evaluó el diámetro de fibra utilizando un microscopio óptico (microscopio de reflexión Olympus BX 41 M, Essex, Reino Unido) y se calcularon las propiedades frente a la tracción de las fibras considerando que las fibras poseían una geometría cilíndrica.

Propiedades mecánicas de los composites jerárquicos

Se midieron las propiedades de tracción y flexión (flexión de 3 puntos) de composites jerárquicos de PLLA reforzada con fibra de sisal de acuerdo con la norma BS EN ISO 527: 1996 y BS EN ISO 178: 2003, respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un aparato de ensayo universal Instron (Instron 4466, Instron Corporation, Massachusetts, EE.UU.) con un captador dinamométrico de 10 kN a temperatura ambiente y con una humedad relativa de 50%. Las velocidades de ensayo utilizadas para los ensayos de tracción y flexión fueron de 1 mm min⁻¹ y 20 mm min⁻¹, respectivamente. Se utilizó una distancia entre apoyos de 55 mm (relación de distancia entre apoyos a grosor=16) para el ensayo de flexión.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los composites jerárquicos

La cristalización y comportamiento de fusión de (nano)composites de PLLA reforzado con fibra (recubierta con CB) se investigaron utilizando DSC (DSC Q2000, TA Instruments, West Sussex, Reino Unido) en una atmósfera de He. Se utilizaron aproximadamente 20 mg de muestra en las mediciones. Se utilizó un régimen de calor-frío-calor durante el ensayo. La muestra en primer lugar se calentó de temperatura ambiente a 210°C a una tasa de calentamiento de 10°C min⁻¹ antes de enfriarla hasta la temperatura ambiente a una tasa de enfriamiento de 50°C min⁻¹. A continuación, la muestra se calentó nuevamente a 210°C a una tasa de calentamiento de 10°C min⁻¹. La cristalinidad (basada en la 1ª curva de calentamiento) de los composites producidos se calculó utilizando la ecuación:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(1-f)\Delta H_m^o} \times 100\%$$

[1]

en la que χ_c es la cristalinidad del composite, ΔH_m , ΔH_c , f y ΔH_m^o son la entalpía de fusión y la entalpía de cristalización fría determinadas a partir de las curvas de DSC, fracción en peso de la fase de refuerzo (20% en peso) y la entalpía de fusión de PLLA cristalino puro (93,76 J g⁻¹ (Mathew AP, Oksman K, Sain M. J. Appl. Polym. Sci. 101(1):300-310, 2006.)), respectivamente.

Análisis mecánico dinámico (AMD) de los composites jerárquicos

Se investigó el comportamiento viscoelástico de los composites utilizando AMD (Tritec 2000, Triton Technology Ltd., Keyworth, Reino Unido). Se llevó a cabo el análisis AMD en modo de flexión de canto único con una longitud de ensayo de 10 mm. La muestra presentaba un grosor y anchura de aproximadamente 3 mm. El módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y el factor de disipación de la energía (tan δ) se midieron de 30°C a 100°C a una tasa de calentamiento de 2°C min⁻¹ y a una frecuencia de 1 Hz.

*Resultados y comentario**Morfología de fibras de sisal recubiertas con CB*

La figura 1 muestra las imágenes de SEM de fibras de sisal puro, fibras de sisal densamente recubiertas con CB y "fibras de sisal recubiertas con CB pilosas". La morfología de las fibras de sisal recubiertas densamente con CB (figuras 1b y 1c) es similar a las fibras recubiertas con CB obtenidas mediante el cultivo de las fibras con *Acetobacter* en un

bioreactor (Pommet M, Juntaro J, Heng JYY, Mantalaris A, Lee AF, Wilson K, et al., *Biomacromolecules* 9(6):1643-1651, 2008). Además de lo anterior, también resulta posible obtener “fibras de sisal recubiertas con CB pilosas” (figura 1d). La fracción de carga de CB sobre las fibras de sisal se encontró que era de 10% en peso (mediante medición de la masa de las fibras de sisal secas antes y después de la inmersión en dispersión de CB tanto SPRD como FSPP).

La rápida velocidad de secado de las fibras recubiertas al vacío resultó en el colapso de las nanofibrillas de CB sobre la superficie de las fibras de sisal (figuras 1b y 1c). Mediante el prensado de las fibras de sisal recubiertas con CB húmedas entre papeles de filtro, las fibras se secaron parcialmente con los papeles de filtro. Durante este procedimiento, las nanofibrillas de CB húmedas fueron absorbidas hacia el interior del papel de filtro por las fuerzas capilares. La combinación de lo anterior con la lenta velocidad de secado de las fibras recubiertas (que evita el colapso de la nanofibrillas), permite que el recubrimiento de CB ahora no esté dispuesto en una capa densa, sino que las nanofibrillas de CB están orientadas en perpendicular (“fibras pilosas”) respecto a la superficie de las fibras de sisal.

Superficie BET de las fibras de sisal recubiertas con CB

Tabla 1: superficie BET, módulo de tracción de fibras individuales y resistencia a la tracción de fibras de sisal puro y recubiertas con CB; capa densa y “fibras pilosas”, respectivamente

Muestra	Superficie BET (m ² g ⁻¹)	Propiedades de tracción de fibras individuales	
		Módulo de tracción (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)
Fibras de sisal puro	0,097 ± 0,008	23,2 ± 3,3	529 ± 91
Fibras de SPRD	0,770 ± 0,030	14,1 ± 1,5	297 ± 30
Fibras de FSPP	0,485 ± 0,029	23,3 ± 2,8	474 ± 53

La Tabla 1 muestra la superficie BET medida de fibras de sisal puro y fibras recubiertas con CB. La superficie de las fibras recubiertas con CB puede incrementarse hasta en 8 veces en comparación con las fibras de sisal puro. Las fibras pilosas presentaban una superficie más baja que SPRD, aunque ambos tipos de fibra presentaban una carga de CB similar.

Propiedades frente a la tracción de fibras de sisal puro y fibras de sisal recubiertas con CB

Las fibras naturales tratadas químicamente generalmente presentan propiedades de tracción de fibras individuales reducidas (Kalia S, Kaith BS, Kaur I., *Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites-A Review*. *Polym. Eng. Sci.* 49(7):1253-1272, 2009). Pickering KL, Li Y, Farrell RL, Lay M., *Interfacial modification of hemp fiber reinforced composites using fungal and alkali treatment*. *J. Biobased Mater. Bioenergy*. 1(1):109-117, 2007 han estudiado el efecto del tratamiento enzimático sobre las propiedades de las fibras de cáñamo individuales. Los autores han mostrado que la resistencia a la tracción de fibras individuales de cáñamo tratadas enzimáticamente se redujo hasta en 50% en comparación con las fibras no tratadas. Las propiedades frente a la tracción de fibras individuales de fibras de sisal puro y fibras recubiertas con CB se muestran en la Tabla 1. Las propiedades frente a la tracción de fibras de sisal puro en el presente estudio concuerdan con los valores obtenidos por diversos investigadores en la literatura (Bismarck A, Mishra S, Lampke T., *Plant fibers as reinforcement for green composites*. en: Mohanty AK, Misra M, Drzal L, editores. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, Boca Raton: CRC Press; 2005).

Al recubrir fibras de sisal con una capa densa de CB (SPRD), el módulo de tracción y resistencia a la tracción de las fibras se redujo en 40% y 45%, respectivamente. El módulo de tracción de las fibras se mantuvo sin cambios y la resistencia a la tracción de las fibras se redujo en únicamente 10% (aunque todavía dentro del error de las fibras de sisal puro) al prensar en húmedo las fibras entre papeles de filtro para crear “fibras de sisal pilosas”.

Propiedades mecánicas de los composites

A fin de investigar el efecto del recubrimiento con CB sobre las propiedades mecánicas de los composites jerárquicos de PLLA reforzado con fibras de sisal, se llevaron a cabo ensayos de tracción y de flexión. Se muestran estos resultados en la Tabla 2.

Tabla 2: resumen de propiedades mecánicas de PLLA puro y sus componentes E_T , σ_T , E_F , σ_F , que indican módulo de tracción, resistencia a la tracción, módulo de flexión y resistencia a la flexión, respectivamente.

Muestra	E_T (GPa)	σ_T (MPa)	E_F (GPa)	σ_F (MPa)
PLLA puro	0,97 ± 0,02	62,6 ± 1,0	3,70 ± 0,04	86,1 ± 6,9
PLLA-sisal	1,28 ± 0,03	58,7 ± 1,0	4,85 ± 0,10	105,6 ± 1,5
PLLA-SPRD	1,35 ± 0,03	57,3 ± 1,3	5,19 ± 0,07	99,2 ± 2,8
PLLA-FSPP	1,29 ± 0,03	57,8 ± 1,6	4,96 ± 0,16	102,0 ± 2,5
PLLA-sisal-CB	1,46 ± 0,02	60,9 ± 1,9	5,74 ± 0,05	100,0 ± 2,2

Tabla 2 (continuación)

Muestra	E_T (GPa)	σ_T (MPa)	E_F (GPa)	σ_F (MPa)
PLLA-SPRD-CB	$1,63 \pm 0,04$	$67,8 \pm 1,2$	$6,19 \pm 0,08$	$95,5 \pm 2,3$
PLLA-FSPP-CB	$1,59 \pm 0,05$	$69,2 \pm 1,2$	$5,77 \pm 0,13$	$96,8 \pm 2,0$

Puede observarse que con la fibra de sisal (recubierta con CB) como refuerzo, se incrementaron los módulos de tracción de todas las muestras. El incremento del módulo de tracción de los composites jerárquicos resultó más evidente en el caso de que la CB se encontrase tanto dispersada en la matriz como en recubrimiento sobre las fibras de sisal (PLLA-sisal-CB, PLLA-SPRD-CB y PLLA-FSPP-CB). Con CB dispersada en la matriz y sobre las fibras, tanto la matriz como la interfaz de fibra-matriz pudieron ser reforzadas (o rigidificadas). Lo anterior condujo a las mejoras observadas de módulo de tracción de PLLA-SPRD-CB hasta en 72% en comparación con PLLA puro y de 30% en comparación con composites jerárquicos de PLLA-sisal.

La resistencia a la tracción de los composites jerárquicos, por otra parte, mostró una tendencia ligeramente diferente al módulo de tracción. Se observó una reducción de la resistencia a la tracción al reforzar el PLLA con fibras de sisal (recubiertas con CB), sin CB dispersada en la matriz. Al reforzar los composites jerárquicos con CB en la matriz de PLLA (PLLA-FSPP-CB), la resistencia a la tracción mejoró hasta en 11% en comparación con PLLA puro y en 21% en comparación con PLLA-SPRD. Con CB dispersada en la matriz, la matriz resultó rigidificada.

La Tabla 2 muestra las propiedades de flexión de los composites. Puede observarse que el módulo de flexión se incrementó con fibra/refuerzo de CB. El módulo de flexión de los composites jerárquicos con CB dispersada en la matriz (PLLA-SPRD-CB) mejoró hasta en 67% respecto a PLLA puro y 40% respecto a los composites jerárquicos sin CB dispersada en la matriz. Tal como se ha mencionado anteriormente, lo anterior se debe al efecto de rigidificación de la matriz inducido por el refuerzo nanométrico en la matriz de PLLA. La resistencia a la flexión de todos los composites se incrementó en comparación con PLLA puro. Se observó un incremento de la resistencia a la flexión de hasta 23%. Sin embargo, aparentemente el recubrimiento de CB sobre las fibras de sisal y/o en la matriz no presentó ningún efecto sobre la resistencia global a la flexión de los composites. Debido a la baja fracción de volumen de fibras de composites de fibra corta, se aisló el fallo de fibras individuales y, por lo tanto, no se forman bandas de micropandeo ni defectos de 'kink band' (Greenhalgh ES. Failure analysis and fractography of polymer composites. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC; 2009). Por el contrario, habitualmente se observa una rotura por corte de los composites de fibra corta. El fallo por flexión de los composites de fibra corta se ve acompañada de tensión sobre la superficie inferior y compresión sobre la superficie superior de los especímenes (Jeng CC, Chen M., Flexural failure mechanisms in injection-moulded carbon fibre/PEEK composites, Compos. Sci. Technol. 60(9):1863-1872, 2000), que resulta en la fractura por cizalla en la sección intermedia del espécimen.

Fractografía de composites jerárquicos

La superficie fractura de los composites con fallo en tensión se muestra en la figura 2. Al reforzar PLLA con fibras de sisal, pueden observarse claramente el despegado de las fibras (figura 2a) y el arrancamiento de las fibras (figura 2b). Lo anterior es un resultado directo de la mala adhesión interfacial entre la fibra y la matriz, que resulta en la mala transferencia del estrés. Lo anterior resulta en una baja resistencia a la tracción de PLLA-sisal en comparación con PLLA puro. Al recubrir las fibras de sisal con CB, mejora la fibra-matriz, ya que no puede observarse despegado de las fibras (figura 2c-f). El arrancamiento de fibras individuales en un estudio anterior (Pomet M, Juntaro J, Heng JYY, Mantalaris A, Lee AF, Wilson K. et al., Surface modification of natural fibers using bacteria: Depositing bacterial cellulose onto natural fibers to create hierarchical fiber reinforced nanocomposites. Biomacromolecules 9(6):1643-1651, 2008) también ha mostrado que se potencia la adhesión interfacial entre la fibra recubierta con CB y la matriz de PLLA. Aunque no se observó despegado de las fibras, la resistencia a la tracción de PLLA-SPRD y PLLA-PCNS se redujo respecto a la misma en PLLA puro. Los fallos de los composites de fibra corta pueden clasificarse en dos tipos: fractura de fibras T (plano de grieta orientado transversalmente respecto a la orientación de la fibra: fractura de alta energía) y fractura de fibras L (plano de grieta orientado en paralelo a la orientación de las fibras: fractura de baja energía) (Greenhalgh ES., Failure analysis and fractography of polymer composites. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC; 2009). En general, los composites de fibra corta muestran una combinación de fallos de fractura. La superficie fracturada global de PLLA-SPRD y PLLA-FSPP mostraba una superficie fracturada de fibras L como el mecanismo dominante. Lo anterior explica las bajas resistencias a la tracción de estos composites, aunque la interfaz de fibra-matriz está potenciada por el entrelazado mecánico. Sin embargo, al dispersar CB en los composites de PLLA reforzados con fibra, la superficie fracturada global y, por lo tanto, el mecanismo de fractura, resultan modificados. No puede observarse un despegado significativo de las fibras o arrancamiento de las mismas en los composites de PLLA-sisal-CB, PLLA-SPRD-CB y PLLA-FSPP-CB en la figura 2g-l. Lo anterior se vio acompañado de propiedades mecánicas mejoradas (tanto resistencia como módulo de tracción) de los composites jerárquicos en comparación con PLLA puro.

Cristalización y comportamiento de fusión de los composites jerárquicos

Se caracterizó el comportamiento térmico de los composites mediante DSC y se muestran sus temperaturas características, tales como las temperaturas de transición vítrea (T_g), las temperaturas de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_f) en el primer y segundo calentamientos en la Tabla 3.

- 5 Tabla 3: cristalización y comportamiento de fusión de PLLA puro y sus composites jerárquicos reforzados de fibra/CB. T_g , T_c , T_f y χ_c son la temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, temperatura de fusión y cristalinidad de los composites, respectivamente.

Muestra	Calentamiento	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)
PLLA	1°	63	113	171	14
	2°	61	110	169	
PLLA-sisal	1°	57	100	168	17
	2°	59	103	168	
PLLA-SPRD	1°	57	88	168	13
	2°	62	93	169	
PLLA-FSPP	1°	57	94	166	12
	2°	57	94	166	
PLLA-sisal-CB	1°	55	83	165	18
	2°	-	-	168	
PLLA-SPRD-CB	1°	56	85	163	14
	2°	-	-	166	
PLLA-FSPP-CB	1°	54	81	165	19
	2°	-	-	167	

- 10 La T_g de PLLA en los composites era ligeramente inferior a la de PLLA puro. Tampoco se produjeron cambios significativos de la temperatura de fusión de los composites, aunque el comportamiento de cristalización de los composites varió significativamente en comparación con PLLA puro. Pudo observarse una reducción de T_c en los composites reforzados con fibras de sisal. Es conocido que las fibras celulósicas actúan como sitios de nucleación para la cristalización de PLLA (Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. Compos. Sci. Technol. 69(7-8):1187-1192, 2009). Con el recubrimiento con CB sobre las fibras de sisal, se redujo la T_c todavía más de 100°C a 90°C. Las mediciones de BET mostraron un incremento de la superficie de las fibras recubiertas. Lo anterior condujo a más sitios de nucleación para que nucleasen los cristales de PLLA y, por lo tanto, se redujo adicionalmente la T_c . Debe indicarse además que no se observó T_g o T_c en el segundo calentamiento de los composites jerárquicos con una matriz reforzada con CB. La cristalinidad de los composites aparentemente no resultó afectada por la adición de fibras de sisal y/o CB. Se observó una exoterma en aproximadamente 150°C (resultados no mostrados). Lo anterior es consistente con la transformación cristalina sólido-sólido de la forma α' en la forma α de PLLA (Kawai T, Rahman N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Nakano M, et al., Crystallization and melting behavior of poly (L-lactic acid), Macromolecules. 40(26):9463-9469, 2007).

25 *Comportamiento viscoelástico de composites jerárquicos*

- 30 Las propiedades viscoelásticas de PLLA puro y sus composites jerárquicos como función de la temperatura se muestran en la figura 3. Los módulos de almacenamiento de los composites jerárquicos son superiores a los de PLLA puro. Mediante el refuerzo de PLLA con CB y/o fibras de sisal, puede producirse un material más rígido. Este resultado resulta corroborado por los módulos de tracción y flexión, que sugieren que las fibras de sisal (recubiertas con CB) presentan una fuerte influencia sobre las propiedades viscoelásticas de los (nano)composites resultantes. Los módulos de almacenamiento se mantuvieron relativamente constantes hasta T_g , momento en que puede observarse una rápida reducción. Lo anterior corresponde al reblandecimiento del polímero. También puede observarse que, mediante el recubrimiento de la superficie de las fibras de sisal con CB o la dispersión de CB en la matriz de polímero, puede mejorarse el módulo de almacenamiento en comparación con PLLA puro (en por lo menos 52%) o con composites de PLLA reforzados con sisal puro (en por lo menos 15%). También podía observarse un comportamiento viscoelástico diferente entre composites con y sin CB dispersado en la matriz (figura 3a-b), más allá de la T_g mecánica de los composites jerárquicos. Se produjo la cristalización de la matriz a temperaturas más bajas al dispersar CB en la matriz.

- 40 Se muestra la $\tan \delta$ del PLLA puro y sus composites jerárquicos en la figura 3c-d. $\tan \delta$, que mide las propiedades de amortiguación del material, también está determinado por la calidad de la adhesión fibra-matriz (Baltazar-y-Jimenez A, Juntaro J, Bismarck A., J. Biobased Mater. Bioenergy. 2(3):264-272, 2008). Una amplitud grande de $\tan \delta$ indica una interfaz débil, mientras que una amplitud pequeña de $\tan \delta$ indica una interfaz más fuerte (van den Oever MJA, Bos HL, van Kemenade M., Appl. Compos. Mater. 7(5-6):387-402, 2000). La amplitud de $\tan \delta$ era inferior para PLLA reforzado con fibra de sisal recubierta con CB y para los composites con CB dispersada en la matriz. La Tabla 4 proporciona la T_g mecánica (obtenida del pico de $\tan \delta$) y las mejoras de los módulos de almacenamiento como resultado del refuerzo de CB y las fibras.

Tabla 4: T_g mecánica, módulos de almacenamiento (G') y mejoras de los módulos de almacenamiento de los composites jerárquicos.

Muestra	T_g mecánica (°C)	G' a 30°C (GPa)	Mejoras de G' respecto a PLLA puro (%)
PLLA	73	1,57	-
PLLA-sisal	69	2,07	32
PLLA-SPRD	68	2,52	61
PLLA-FSPP	66	2,52	61
PLLA-sisal-CB	63	2,49	59
PLLA-SPRD-CB	69	2,39	52
PLLA-FSPP-CB	61	2,64	69

- 5 Se determinó que la T_g mecánica de PLLA era de 73°C y que se reducía con el refuerzo de CB/fibras. Dicho resultado también queda corroborado por DSC, que muestra la reducción de la T_g . Los resultados de DMA mostraron una interfaz fibra-matriz mejorada como resultado del recubrimiento/dispersión con CB.

10 Por lo tanto, la presente solicitud da a conocer la producción de composites jerárquicos de PLLA reforzado con fibra de sisal orientada aleatoriamente con propiedades mejoradas en comparación con PLLA puro. La solicitud da a conocer un nuevo método de producción de un material de soporte de superficie recubierta basado en la inmersión en lodo para el recubrimiento en particular de fibras de sisal con celulosa bacteriana nanométrica. Dicho procedimiento proporciona un método rentable y alternativo para modificar la superficie de las fibras. Dicho procedimiento puede utilizarse para producir una capa de recubrimiento de nanocelulosa densa sobre la superficie de las fibras de sisal o

15 fibras pilosas recubiertas con nanocelulosa, en el que la nanocelulosa se encuentra orientada en perpendicular respecto a la superficie de las fibras. Las mediciones de superficie BET mostraron un incremento de la superficie de las fibras de hasta 800% en comparación con las fibras de sisal puro. El módulo de flexión de los composites utilizando el material de soporte de superficie recubierta mejoró hasta en 67% y su resistencia a la flexión se incrementó en 23% respecto a PLLA puro. El análisis DMA también sugiere una interfaz fibra-matriz potenciada (una reducción de la altura de tan δ) y módulos de almacenamiento más elevados en comparación con PLLA puro. Dicho nuevo tipo de composites de fibra corta ofrece una alternativa prometedora (en coste frente a rendimiento) para la industria, ya que no se requieren modificaciones químicas o tratamientos de plasma para producir composites biodegradables con propiedades mejoradas.

25 Ejemplo 2

Producción de malla de fibras de sisal con y sin utilización de CB como el ligante

30 Se sumergieron 16 g de fibras de sisal, cortadas en longitudes de 10 mm, en 2 l de agua desionizada y se dejaron durante 24 horas para el hinchado completo de las fibras. A fin de producir preformas de fibra realizadas en fibras de sisal; dicha dispersión de fibras se filtró al vacío utilizando papel de filtro (papel de filtro cualitativo 413, retención de partículas de 5 a 13 μ m, 125 mm de diámetro, VWR, Reino Unido). A continuación, se retiró la torta de filtración y se prensó bajo un peso de 1 t durante 2 min. Se repitió dicho procedimiento antes del secado de las fibras en un horno mantenido a 60°C durante la noche. También se produjeron preformas de fibras utilizando CB como ligante para ligar

35 las fibras de sisal entre sí. En primer lugar, se homogeneizaron 1,7 g de CB (en peso seco) a 20.000 rpm en 2 l de agua durante 2 min. Se sumergieron 16 g de fibras de sisal, se cortaron en longitudes de 10 mm en dicha dispersión de Cb-agua y se dejaron durante 24 horas para el hinchado completo de las fibras. La fracción de volumen de fibras de sisal era de 90% en peso. A continuación, dicha dispersión de CB-fibra de sisal-agua se filtró al vacío, se prensó dos veces bajo un peso de 1 t durante 2 min y se secó en un horno durante la noche mantenido a 60°C. Se muestra en la figura 4 un esquema de dicho procedimiento de producción de malla de fibras.

Producción de malla de fibras de sisal orientadas aleatoriamente reforzada con composites de aceite de soja epoxidizado acrilado (AESO, por sus siglas en inglés)

45 Los (nano)composites reforzados con fibras se fabricaron utilizando infusión de resina asistida por vacío. La resina de AESO se mezcló con 5% en peso de iniciador (Luperox P, pureza >98%, Aldrich, Reino Unido) respecto a la masa de AESO. La degasificación de la resina se llevó a cabo a 80°C al vacío. A dicha temperatura, no se producirá la reacción de polimerización, ya que la temperatura de inicio térmico del iniciador es de 104°C. Antes de la infusión de la resina, las mallas de fibras (con y sin CB como el ligante) se secaron adicionalmente a 120°C bajo un peso de 250 kg durante

50 15 min. Las preformas de fibras se embolsaron al vacío en un molde de una cara, es decir, la cara de la herramienta y el AESO se introdujeron en la bolsa de vacío bajo la fuerza motriz creada por el vacío. La resina y el embolsado al vacío se mantuvieron a 80°C durante el procedimiento de infusión para reducir la viscosidad del AESO. A continuación, se curó la resina a 110°C durante 2 h y se postcuró a 130°C durante 2 h adicionales antes del enfriamiento hasta la temperatura ambiente durante la noche. Durante el procedimiento de curado, el embolsado al vacío se dejó en vacío para mejorar la consolidación de los composites. Los composites reforzados con fibras resultantes poseen una fracción de volumen total de fibras de 40% en vol. Se polimerizó AESO puro en un molde rectangular bajo condiciones

idénticas. Los composites reforzados con fibras de sisal y fibras de sisal con CB como el ligante se denominan AESO-Sisal y AESO-Sisal-CB, respectivamente.

Caracterización

Propiedades mecánicas de los (nano)composites reforzados con fibra de sisal

Se midieron las propiedades de tracción y flexión (flexión de 3 puntos) de (nano)composites de AESO reforzados con fibra de sisal de acuerdo con las normas ASTM D3039 y ASTM D790, respectivamente.

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un aparato de ensayo universal Instron (Instron 4505, Instron Corporation, Massachusetts, EE.UU.) con un captador dinamométrico de 10 kN (para el ensayo de tracción) y de 1 kN (para el ensayo de flexión), respectivamente, a temperatura ambiente. Antes de los ensayos, los (nano)composites se cortaron en dimensiones de 120 mm x 15 mm x 3 mm para los ensayos de tracción y de 80 mm x 15 mm x 3 mm para los ensayos de flexión, respectivamente. Se utilizaron los composites reforzados con fibra de vidrio como cuñas terminales para los especímenes de ensayo de tracción. La longitud de ensayo utilizada para los ensayos de tracción y separación entre apoyos para el ensayo de flexión eran ambos de 60 mm. La velocidad de ensayo utilizada era de 1 mm min⁻¹ para todos los ensayos. Se utilizaron extensómetros (FLA-2-11, Techni Measure, Warwickshire, Reino Unido) en ensayos de tracción para proporcionar una descripción exacta de la tensión de la muestra. Se sometió a ensayo un total de 5 muestras para cada espécimen.

Análisis mecánico dinámico (AMD) de (nano)composites reforzados con fibras de sisal

Se investigó el comportamiento viscoelástico de los (nano)composites utilizando AMD (Tritec 2000, Triton Technology Ltd., Keyworth, Reino Unido). Se llevó a cabo el análisis AMD en modo de flexión de canto único con una longitud de ensayo de 10 mm. La muestra presentaba un grosor y anchura de aproximadamente 3 mm. El módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y el factor de disipación de la energía ($\tan \delta$) se midieron de -100°C a 180°C a una tasa de calentamiento de 5°C min⁻¹ y a una frecuencia de 1 Hz.

Resultados y comentario

Propiedades mecánicas de (nano)composites con refuerzo de fibras de sisal

Con el fin de investigar el efecto de la utilización de CB como ligante para las fibras de sisal sobre las propiedades mecánicas de los composites de AESO reforzados con fibra de sisal, se llevaron a cabo ensayos de tracción y flexión y se muestran los resultados en la Tabla 5.

Tabla 5: propiedades mecánicas de AESO puro y sus (nano)composites con refuerzo de fibras E_T, σ_T , E_F y σ_F indican módulo de tracción, resistencia a la tracción, módulo de flexión y módulo de flexión, respectivamente.

Muestra	E _T (GPa)	σ_T (MPa)	E _F (GPa)	σ_F (MPa)
AESO puro	0,40 ± 0,01	4,1 ± 0,1	0,57 ± 0,03	28,9 ± 0,2
AESO-sisal	3,17 ± 0,19	18,4 ± 0,9	6,07 ± 0,49	95,3 ± 4,1
AESO-sisal-CB	5,63 ± 0,39	31,4 ± 0,5	13,03 ± 0,91	177,7 ± 10,5

Puede observarse en dicha tabla que la utilización de CB como ligante presenta un impacto positivo sobre las propiedades tanto de tracción como de flexión de los composites. El módulo de tracción de AESO-sisal mejoró en 7 veces en comparación con AESO puro. Al utilizar CB como el ligante (AESO-sisal-CB), el módulo de tracción mejoró en 13 veces en comparación con AESO puro y en 77% en comparación con AESO-sisal. La resistencia a la tracción de los (nano)composites también mostró una tendencia similar, en la que AESO-sisal-CB mostró una mejora de 400% y 73%, respectivamente, en comparación con AESO puro y AESO-sisal. Las mejoras de las propiedades mecánicas de los composites no están limitadas a las propiedades de tracción únicamente. Las propiedades de flexión de los (nano)composites reforzados con fibra de sisal también mostraron una mejora significativa respecto a AESO puro (ver la Tabla 5). Al utilizar CB como el ligante, el módulo y resistencia de flexión de los (nano)composites mejoraron en 22 veces y en 114%, respectivamente, respecto a AESO puro y en 200% y 86%, respectivamente, en comparación con AESO-sisal. La mejora observada puede atribuirse a (i) una transferencia potenciada de la tensión entre las mallas de fibras al utilizar CB como el ligante, y (ii) la utilización de CB como refuerzo nanométrico para AESO que rigidifica la matriz, que se estima que posee un módulo de Young de 114 GPa.

Comportamiento viscoelástico de (nano)composites con refuerzo de fibras de sisal

Las propiedades viscoelásticas de AESO puro y sus nanocomposites reforzados con fibra de sisal se muestran en la figura 5. A partir de dicha figura, puede observarse que los módulos de almacenamiento de los (nano)composites son más elevados que el de AESO puro. Al utilizar CB como el ligante para las fibras de sisal, puede producirse un material más rígido (AESO-sisal-CB). Dicho resultado concuerda con las propiedades mecánicas de AESO-sisal y AESO-sisal-CB mostradas en la Tabla 5. Los módulos de almacenamiento de los materiales se mantuvieron relativamente

constantes hasta que se observa una rápida reducción a aproximadamente 40°C-50°C, que corresponde al reblandecimiento de la matriz. Los módulos de almacenamiento y las mejoras de los módulos de almacenamiento de los (nano)composites se proporcionan en la Tabla 6. Se observó una mejora respecto a AESO puro de 95% y 246% para AESO-sisal y AESO-sisal-CB.

5

Tabla 6: T_g mecánica, módulos de almacenamiento (G') y mejoras de los módulos de almacenamiento de los (nano)composites reforzados con fibra de sisal.

Muestra	T_g mecánica (°C)	G' a -100°C (GPa)	Mejoras de G' respecto a AESO puro (%)
AESO puro	50	0,53	-
AESO-sisal	53	1,03	95
AESO-sisal-CB	53	1,82	246

10 La $\tan \delta$ de AESO puro y sus (nano)composites se muestran en la figura 6 y la T_g mecánica (el pico de $\tan \delta$) se proporciona en la Tabla 6. $\tan \delta$, que mide las propiedades de amortiguamiento de un material, también está determinado por la calidad de la interfaz fibra-matriz. Una amplitud grande de $\tan \delta$ indica una interfaz débil, mientras que una amplitud pequeña de $\tan \delta$ indica una matriz de fibra-matriz fuerte. Puede observarse en la figura 6 que AESO-sisal-CB muestra una amplitud de $\tan \delta$ más pequeña que AESO-sisal. Por lo tanto, la mejora significativa mostrada en AESO-sisal-CB respecto a AESO puro y AESO-sisal puede atribuirse a una transferencia potenciada de la tensión de fibra-fibra/fibra-matriz. El rígido esqueleto de CB y la formación de la red de CB dentro de la matriz también contribuyen a dicha mejora significativa de las propiedades de AESO-sisal-CB.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un material de soporte de superficie recubierta, que comprende:
5 - poner en contacto un material de soporte con una dispersión acuosa de nanocelulosa, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa de recubrimiento del material de soporte está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de soporte se sumerge o se introduce en la dispersión acuosa de nanocelulosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende las etapas de:
15 - extraer el material de soporte recubierto respecto de la dispersión acuosa de nanocelulosa, y
 - opcionalmente secar el material de soporte de superficie recubierta.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el material de soporte de superficie recubierta se seca a una temperatura de entre 70°C y 90°C.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el material de soporte de superficie recubierta se seca mediante la interposición del material de soporte de superficie recubierta entre dos trozos de material absorbente, seguido del secado en un horno de aire a una temperatura de entre 30°C y 50°C.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el material de soporte de superficie recubierta se extrae de la dispersión acuosa de nanocelulosa mediante filtración y se secó a una temperatura de entre 50°C y 70°C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la dispersión acuosa de nanocelulosa se prepara mediante la mezcla de nanocelulosa con agua.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de soporte es un polímero hidrofílico o una fibra hidrofílica.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material de soporte es uno o más seleccionados de gluten de trigo, zeína de maíz, lana, celulosa, almidón o una fibra extraída de uno o más de abacá, bambú, banana, fibra de coco, cáscara de coco, algodón, lino, henequén, cáñamo, lúpulo, yute, palma, ramio o sisal.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el material de soporte es una fibra extraída de lino.
- 40 11. Material de soporte de superficie recubierta con nanocelulosa, obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que por lo menos una parte de la nanocelulosa de recubrimiento del material de soporte está orientada en perpendicular a la superficie del material de soporte.
- 45 12. Material de soporte de superficie recubierta con nanocelulosa según la reivindicación 11, en el que el material de soporte está ligado por la nanocelulosa.
13. Material de composite que comprende un refuerzo y una matriz, en el que el refuerzo comprende un material de soporte de superficie recubierta con nanocelulosa según la reivindicación 11.
- 50 14. Material de composite según la reivindicación 13, en el que la matriz es uno o más seleccionados de poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA), pulpa de celulosa, butirato de acetato de celulosa (CAB), butirato de celulosa, aceite de soja epoxidizado acrilado (AESO) o aceite de linaza epoxidizado.
- 55 15. Material de composite que comprende un refuerzo y una matriz, en el que la matriz comprende un material de soporte de superficie recubierta con nanocelulosa según la reivindicación 11.
16. Procedimiento para la producción de un material de composite según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que comprende impregnar, mezclar o extruir el refuerzo con la matriz.
- 60 17. Procedimiento según la reivindicación 16, que comprende, además:
 - filtrar el material de composite a partir de una dispersión acuosa de nanocelulosa, preferentemente filtración al vacío, y
65 - opcionalmente secar el material de composite.

18. Artículo producido a partir de un material de composite según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15.

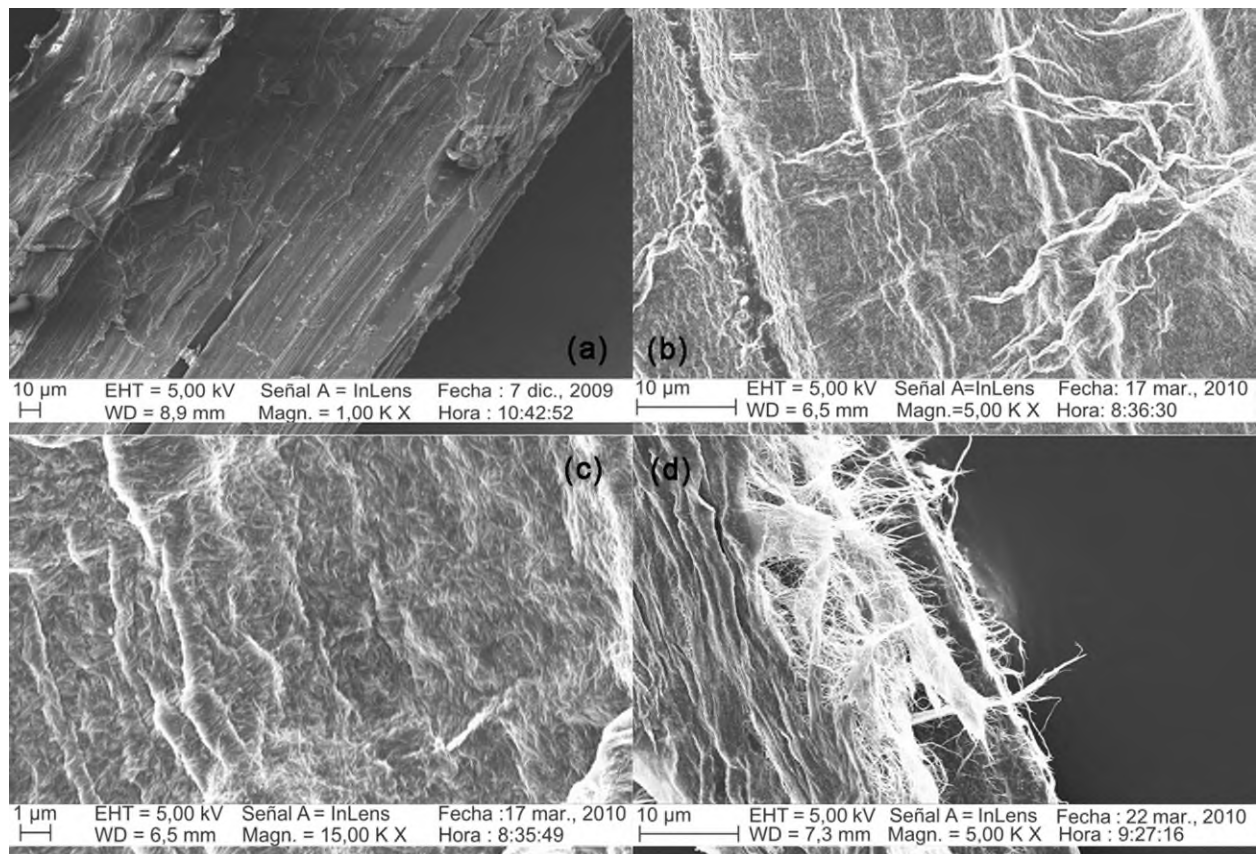


Figura 1

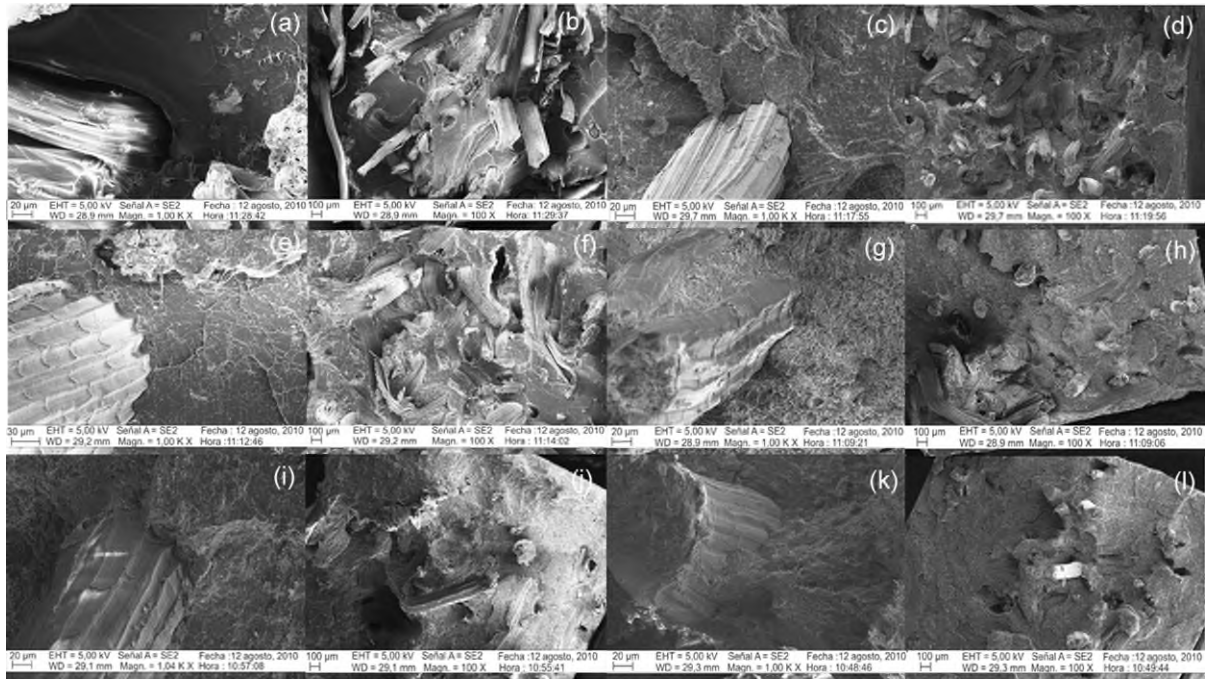


Figura 2

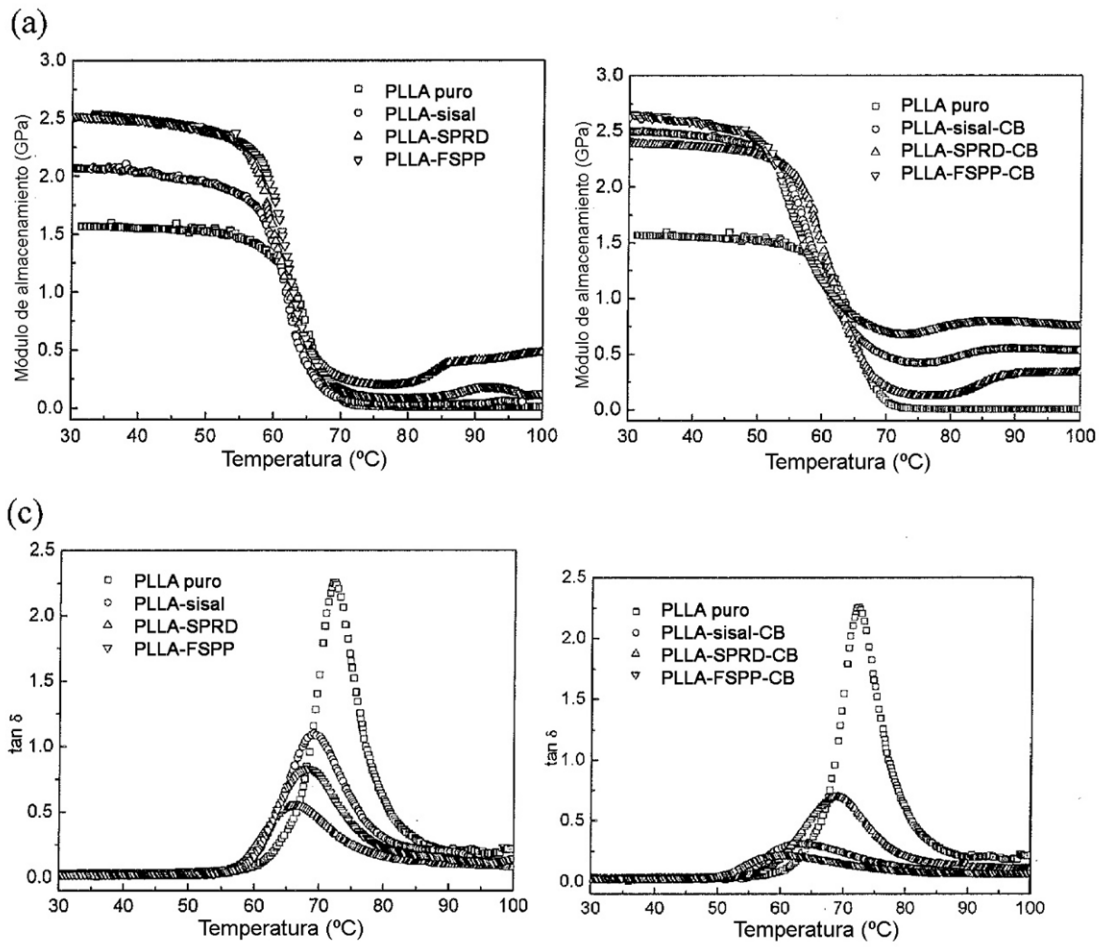


Figura 3

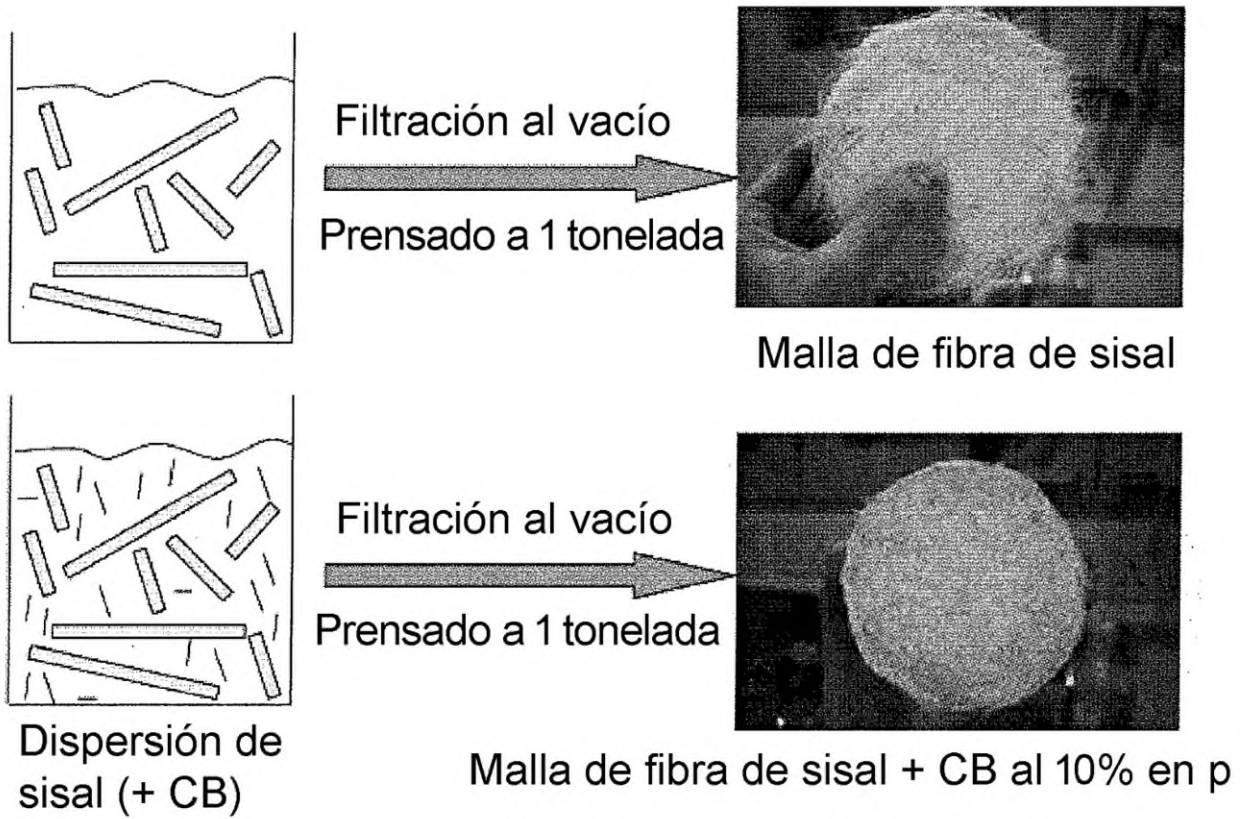


Figura 4

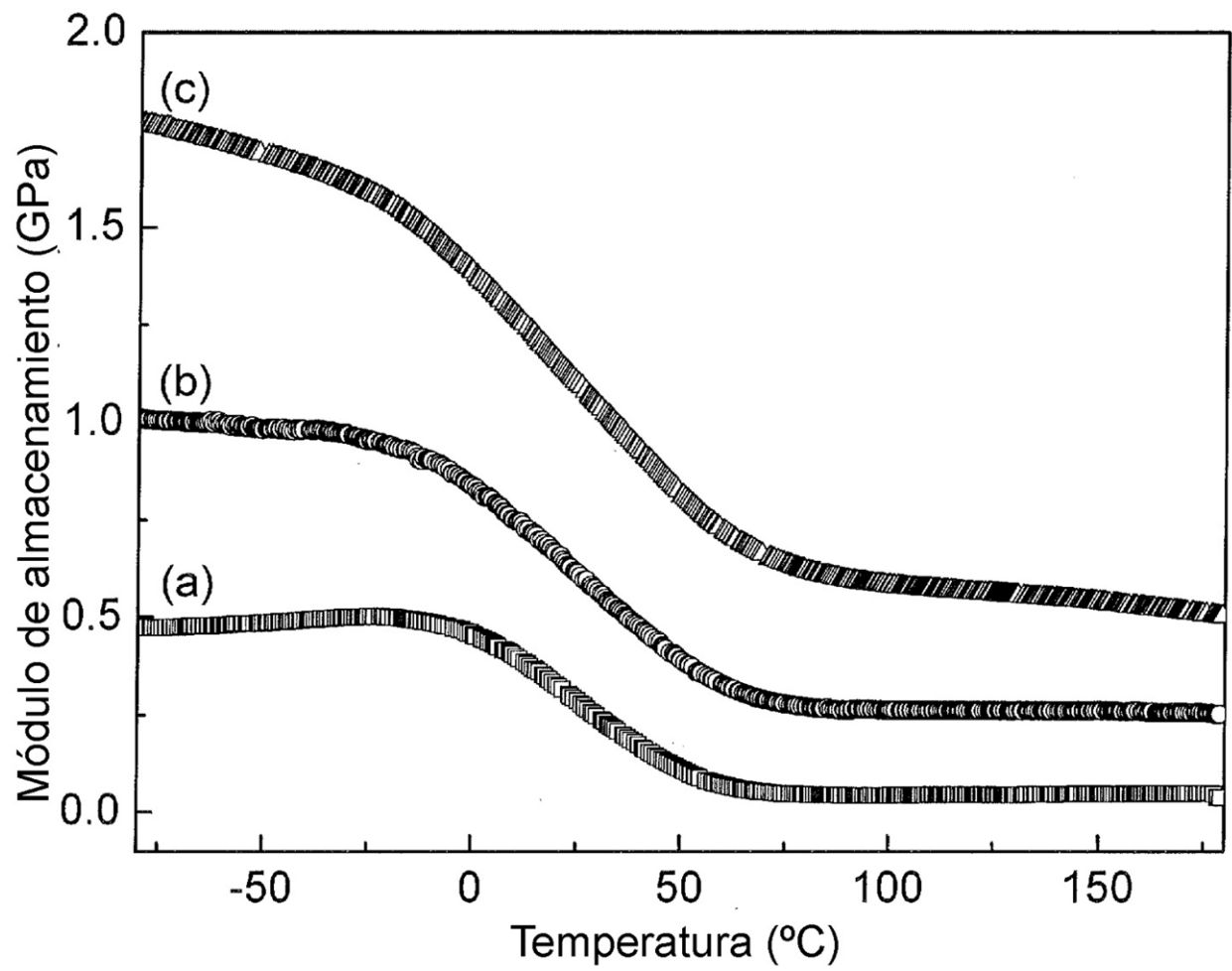


Figura 5

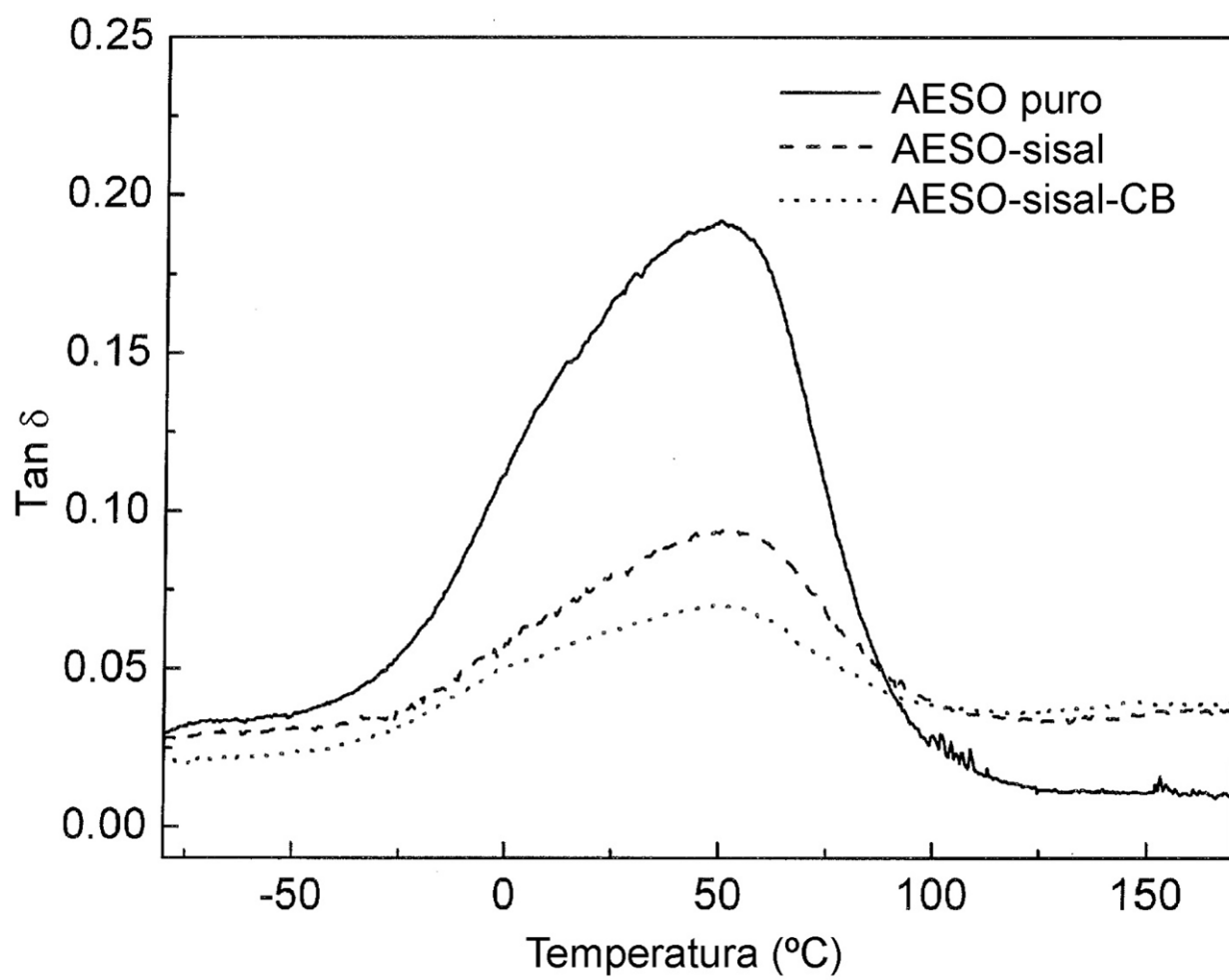


Figura 6