

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 596**

51 Int. Cl.:

C08B 11/20 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

C08B 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2000 E 00911740 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1078008**

54 Título: **Celulosa microfibrilar derivatizada para comprender cargas aniónicas**

30 Prioridad:

10.02.1999 US 248246

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

22.02.2013

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
1313 N. MARKET STREET, HERCULES PLAZA
WILMINGTON, DELAWARE 19894-000, US**

72 Inventor/es:

**CASH, MARY, JEAN;
CHAN, ANITA, N.;
CONNER, HERBERT, THOMPSON;
COWAN, PATRICK, JOSEPH;
GELMAN, ROBERT, ALAN;
LUSVARDI, KATE, MARRITT;
THOMPSON, SAMUEL, ANTHONY y
TISE, FRANK, PEINE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 596 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

Celulosa microfibrilar derivatizada para comprender cargas aniónicas.

La presente invención se refiere a celulosas microfibrilares derivatizadas. Más específicamente, la presente invención se refiere a una celulosa microfibrilar estabilizada mediante fuerzas electrostáticas, donde las fuerzas electrostáticas se proporcionan por una carga aniónica, o por una combinación de ambas cargas aniónica y catiónica.

Antecedentes de la invención

Los polisacáridos se encuentran a menudo en la naturaleza en formas que tienen morfología fibrosa. Los polisacáridos que no se encuentran en la naturaleza en forma fibrosa se pueden transformar a menudo en morfologías fibrosas utilizando técnicas de hilado de fibras. Ya sea la morfología fibrosa de origen natural o artificial, el polisacárido estará presente a menudo de tal modo que las fibras se pueden reducir a sub-morfologías fibrilares y microfibrilares mediante la aplicación de energía.

La celulosa fibrilar y microfibrilar obtenida de esta manera ha sido considerada para uso en aplicaciones, incluyendo el uso como aditivo para los sistemas de base acuosa con el fin de afectar a propiedades reológicas tales como la viscosidad. El nivel de uso de estos materiales en sistemas acuosos es frecuentemente del orden de 2 % en peso, por debajo del cual estos materiales tienen tendencia a ocupar el volumen deficientemente, y a presentar una falta visible de homogeneidad en la distribución.

La celulosa microfibrilada y su fabricación se exponen en las patentes de Estados Unidos números 4.500.546; 4.487.634; 4.483.743; 4.481.077; 4.481.076; 4.464.287; 4.452.722; 4.452.721; 4.378.381; 4.374.702; y 4.341.807. Estos documentos, en parte, pretenden describir la celulosa microfibrilada en suspensiones estables, homogéneas, caracterizadas como útiles en productos de uso final incluyendo alimentos, cosméticos, productos farmacéuticos, pinturas, y lodos de perforaciones.

Las nanofibras de celulosa están caracterizadas en los documentos WO 98/02486 (PCT/FR97/01290), WO 98/02487 (PCT/FR97/01291), y WO 98/02499 (PCT/FR97/01297). Las nanofibras se caracterizan por tener diámetros en el intervalo de 2 a 10 nanómetros.

El documento EP 845495 describe una celulosa catiónica en partículas que se caracteriza como insoluble, cargada positivamente, y utilizada en el tratamiento del agua, específicamente para tratar el agua en una planta de fabricación de papel. En la fabricación de papel, se cree que estas partículas catiónicas separan los residuos aniónicos del agua. Las partículas se obtienen por molienda, que se realiza para reducir el tamaño de partícula uniformemente de tal modo que las partículas son típicamente redondas como se describe por una relación longitud/diámetro de aproximadamente 1. El tamaño de partícula se establece que es 0,001 mm (esto es, 1 μm), y preferiblemente 0,01 mm (10 μm).

El documento EP 859011 ("EP '011") se dirige a un procedimiento para obtener microfibras de celulosa catiónica o sus derivados solubles. El procedimiento se describe de tal modo que incluye la preparación de un derivado de celulosa catiónica y el tratamiento del derivado mediante un homogeneizador de alta presión para formar geles transparentes. El producto se puede deshidratar y rehidratar. Las medidas de viscosidad se registran sobre el producto a una concentración de 2 % en agua. El documento EP '011 indica que el grado de sustitución ("DS") de la celulosa puede variar de 0,1 a 0,7, y un grado de sustitución de entre 0,2 y 0,7, 0,3 y 0,6, y 0,5 y 0,6 se considera representativo de los órdenes crecientes de preferencia. Los ejemplos muestran la celulosa con un grado de sustitución que varía desde el inferior de 0,24 hasta 0,72. Se comunica que la gelificación tiene lugar por encima de una concentración de microfibras de 10 g/L, o por encima del 1 %, en agua. El documento EP '011 indica que la gelificación tiene lugar cuando $G' > G''$, donde G' es el módulo de conservación dinámica y G'' es el módulo de pérdida dinámica.

Ha sido publicado por H. Yokata, J. Polimer Sci., Part C: Polymer Letters, 24: 423-425 (1986) que el chitosán microfibrilado forma hojas orientadas, uniplanares, después de secado. Este artículo menciona que a un nivel del 4 % de chitosán en agua, se forma un gel que tiene una viscosidad de 26.600 cps (Brookfield, 20 °C, rotor n° 7, 10 rpm). El chitosán microfibrilado se prepara por homogeneización de escamas de chitosán comercial en un homogeneizador de Gaulin. El chitosán comercial se desacetila utilizando hidróxido de sodio.

El documento JP 59 [1984]-84938 expone un método para producir una suspensión de chitosán. El chitosán comercial separado y purificado a partir de cangrejos y langostas se pulveriza en trozos que tienen una longitud máxima de 1-2 mm. Se suspenden después los trozos en agua hasta el 15 % de chitosán, y se someten a múltiples pases a través de un homogeneizador de alta presión entre 20 y 55 MPa (3.000 a 8.000 psi).

Sería deseable obtener polisacáridos microfibrilares cuyas propiedades que afectan a la viscosidad se alcancen sin la presencia de funcionalidades catiónicas, al menos en parte, debido a que generalmente los materiales catiónicos no son apropiados para uso en alimentos. Sería deseable también obtener polisacáridos microfibrilares que sean capaces de formar un gel a concentraciones del 1 % o menos, proporcionando de este modo economía y facilidad

de formulación, a la vez que siguen proporcionando el comportamiento reológico y la homogeneidad de distribución necesarios.

Además, existe una necesidad continua en la industria de mejorar la estabilidad de las emulsiones comerciales, tales como las emulsiones para encolado del papel. Actualmente, un método para estabilizar tales emulsiones es la adición de materiales con carga, tales como los almidones catiónicos, que se pueden añadir en cantidades iguales al 10-20 % en peso del componente de encolado. La interacción con componentes aniónicos, tales como sulfonatos, también puede mejorar la estabilidad. Sin embargo, todavía tiene lugar el fallo de la emulsión en tales emulsiones, bien por separación debida a la densidad, denominada también formación de crema, o bien por gelificación. Sería por tanto deseable desarrollar un material que se pueda añadir a las emulsiones para proporcionar estabilidad a largo plazo.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a celulosas microfibrilares derivatizadas, a métodos para su producción, y a aplicaciones para su uso como se indica en las reivindicaciones 1-42. La celulosa microfibrilar derivatizada se derivatiza para contener sustituyentes que proporcionan una funcionalidad electrostática.

Las fuentes de celulosa incluyen (1) pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas producidas mediante procesos de fabricación de pulpa al sulfito, de pulpa kraft, o de pulpa kraft prehidrolizada; o (2) linters (fibras cortas) de algodón purificado.

Las celulosas microfibrilares derivatizadas incluyen, pero sin limitarse a ellas, hidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, carboximetilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa modificada hidrofóbicamente, hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, hidroxipropilcelulosa modificada hidrofóbicamente, etilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, carboximetilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, hidroxipropilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, metilcelulosa modificada hidrofóbicamente, metilhidroxipropilcelulosa modificada hidrofóbicamente, metilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, carboximetilmetilcelulosa modificada hidrofóbicamente, nitrocelulosa, acetato de celulosa, sulfato de celulosa, vinilsulfato de celulosa, fosfato de celulosa, y fosfonato de celulosa.

La celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención forma un gel en agua en al menos un punto del intervalo de concentración desde 0,05 % hasta 0,99 % en agua. En una realización alternativa, la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención forma un gel en agua a una concentración de 0,95 %.

La celulosa microfibrilar derivatizada se puede usar en presencia de un disolvente, en el que es sustancialmente insoluble. Los ejemplos de disolventes incluyen agua, alcohol, y aceite.

En el caso de derivatización con grupos que proporcionan funcionalidad electrostática, la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención puede tener un grado de sustitución entre 0,02 y 0,5, siendo más preferido un intervalo entre 0,05 y 0,2. Cuando la celulosa microfibrilar derivatizada se derivatiza para comprender sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática en la forma de carga aniónica, el grado de sustitución que representan aquellos sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática en la forma de carga aniónica es preferiblemente al menos 0,05. La carga aniónica puede ser proporcionada, por ejemplo, por grupos carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfonato, o fosfato, o combinaciones de los mismos. Cuando está presente también la carga catiónica, ambas cargas pueden ser proporcionadas por los mismos grupos o sustituyentes (es decir, el sustituyente puede ser anfótero o zwitteriónico); o, la celulosa microfibrilar derivatizada se puede derivatizar para contener tanto sustituyentes que contienen carga aniónica como sustituyentes que contienen carga catiónica. Además, la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención se puede obtener por mezcla de dos o más celulosas microfibrilares derivatizadas separadas, en las que al menos una ha sido derivatizada para proporcionar carga aniónica, y al menos otra ha sido derivatizada para proporcionar carga aniónica, carga catiónica, o ambas.

En una realización preferida la celulosa microfibrilar derivatizada contiene carboximetilcelulosa, y tiene un grado de sustitución inferior a 0,35, o inferior a 2,0. El intervalo del grado de sustitución puede ser de 0,02 a 0,2, siendo preferido un intervalo de 0,10 a 0,2.

La celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención puede formar un gel a una concentración inferior al 1 % en agua.

En otra realización, la presente invención se dirige a una composición comestible que contiene la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención. La composición comestible, puede ser, a modo de ejemplo no limitante, un alimento para untar bajo en grasa, con grasa reducida, o libre de grasa, tal como una mayonesa, o un aliño de ensalada. Alternativamente, la composición comestible puede contener un ingrediente farmacéuticamente activo. La celulosa microfibrilar derivatizada se puede utilizar para proporcionar o mejorar una liberación controlada, sostenida, o prolongada de un componente de la composición comestible, incluyendo en particular un ingrediente farmacéuticamente activo.

En otra realización más, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención se pueden utilizar en composiciones de sustancias para extender, no comestibles, tales como lociones o cremas para el cuidado de la piel, o lociones o cremas protectoras del sol.

5 La presente invención se dirige además a una composición de papel que contiene la celulosa microfibrilar derivatizada, y particularmente, pero no exclusivamente, carboximetilcelulosa microfibrilar.

10 La celulosa microfibrilar derivatizada se puede producir utilizando una etapa de derivatización para tratar una celulosa microfibrilar para obtener la celulosa microfibrilar derivatizada. Alternativamente, una celulosa derivatizada puede ser microfibrilada para producir la celulosa microfibrilar derivatizada. En otro método, las etapas de microfibrilación y derivatización pueden tener lugar sustancialmente al mismo tiempo. En una realización preferida, la celulosa se derivatiza en primer lugar con ácido monocloroacético o una de sus sales en condiciones alcalinas para producir carboximetilcelulosa; la carboximetilcelulosa se suspende en agua; y la suspensión resultante se homogeneiza para producir carboximetilcelulosa microfibrilada.

15 La etapa de derivatización puede incluir poner en contacto una celulosa no microfibrilar con un agente hinchante, tal como un reactivo aniónico, y puede tener lugar en condiciones alcalinas. Estas condiciones alcalinas pueden incluir poner en contacto la celulosa con el reactivo aniónico en presencia de un reactivo alcalino que es hidróxido de sodio, un óxido o hidróxido de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, un silicato alcalino, un aluminato alcalino, un carbonato alcalino, una amina, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrametilamonio, o combinaciones de los mismos. La derivatización puede tener lugar con alto contenido en sólidos.

20 La microfibrilación se puede realizar aplicando energía a una celulosa no microfibrilar en condiciones suficientes para producir celulosa microfibrilar. La celulosa no microfibrilar se puede tratar opcionalmente con enzimas antes de la microfibrilación. Más específicamente, la microfibrilación se puede realizar utilizando homogeneización, bombeo, mezclado, calentamiento, explosión de vapor, ciclo de presurización-despresurización, impacto, trituración, ultrasonidos, explosión de microondas, molienda, y combinaciones de estos métodos. En una realización preferida la celulosa no microfibrilar se pasa por un homogeneizador en condiciones suficientes para producir la celulosa microfibrilar; estas condiciones pueden incluir un diferencial de presión de al menos 20 MPa (3.000 psi), y se pasa la celulosa no microfibrilar por el homogeneizador al menos tres veces.

25 El método se debe llevar a cabo para obtener una celulosa microfibrilar derivatizada que es sustancialmente insoluble en el disolvente de uso. El agua es un disolvente de uso preferido, pero se contemplan para diferentes aplicaciones otros disolventes, incluyendo pero sin limitarse a ellos alcoholes y aceites

30 La presente invención se extiende a la celulosa microfibrilar derivatizada producida por los métodos anteriores.

En una realización alternativa la presente invención se dirige a un método para modificar las propiedades reológicas de una composición líquida mediante la incorporación de las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención en la composición líquida.

35 Esto se puede conseguir incorporando la celulosa microfibrilar derivatizada a un sistema que contiene agua, donde se puede usar, por ejemplo, para proporcionar un control de la escala y/o un control de la corrosión. Las propiedades reológicas que pueden ser modificadas por la celulosa microfibrilar derivatizada incluyen viscosidad, estabilidad de la suspensión, insensibilidad del gel a la temperatura, gelificación reversible por cizallamiento, esfuerzo de fluidez, y retención de líquido.

40 Las composiciones líquidas que pueden ser modificadas reológicamente incluyen, como ejemplos no limitantes, alimentos, productos farmacéuticos, productos nutracéuticos, productos para el cuidado personal, fibras, papeles, pinturas, revestimientos, y composiciones de construcción. Estos incluyen productos para el cuidado bucal; cremas o lociones para aplicación epidérmica (tales como cremas o lociones hidratantes, de noche, anti-edad, o protectoras del sol); alimentos para untar, incluyendo los alimentos para untar con grasa reducida, bajos en grasa, o exentos de grasa (tal como las mayonesas); y fluidos de perforaciones.

45 La presente invención se extiende además a un método para mejorar las propiedades físicas y/o mecánicas de una composición de revestimiento incorporando, en la composición de revestimiento, una cantidad eficaz de la celulosa microfibrilar derivatizada. Las propiedades físicas y/o mecánicas que se pueden mejorar de esta manera incluyen la formación de películas, la nivelación, resistencia a la combadura, resistencia, durabilidad, dispersión, inundación, flotación, y salpicaduras.

50 La presente invención tiene particular utilidad en el campo de la fabricación y tratamiento del papel. Por ejemplo, la celulosa microfibrilar derivatizada se puede utilizar para mejorar una o más propiedades entre encolado, resistencia, control de la escala, drenaje, eliminación de agua, retención, clarificación, formación, adsorción, formación de película, formación de membrana, y formación de complejos con polielectrolitos durante la fabricación de papel. Como un ejemplo particular, la celulosa microfibrilar derivatizada se puede utilizar como una ayuda de drenaje y/o como un agente de encolado. Un complejo de polielectrolito que contiene la celulosa microfibrilar derivatizada está también dentro de la presente invención.

La carboximetilcelulosa microfibrilada es una realización particularmente preferida para uso en aplicaciones de papel. Durante el proceso de fabricación de papel, se puede utilizar la celulosa microfibrilar derivatizada, a modo de otro ejemplo, en una máquina de fabricación de papel para aumentar la velocidad de drenaje y/o la eliminación de agua durante la fabricación de papel; para retención de las partículas orgánicas y/o inorgánicas dispersadas en una hoja de papel durante su fabricación; para mejorar la uniformidad de formación de una hoja de papel durante su fabricación; y para mejorar la resistencia de una hoja de papel. La celulosa microfibrilar derivatizada se puede usar en combinación con cualquiera de los aditivos y mejoradores de las características convencionalmente usados en la fabricación de papel, incluyendo poliacrilamidas catiónicas; cloruro de polidialildimetil-amonio; almidón catiónico; derivados de celulosa que contienen sustituyentes de amonio o mono-, di-, o trialkil-amonio; derivados de goma guar que contienen sustituyentes de amonio o mono-, di-, o trialkil-amonio; resinas formadas por la reacción de aminas y/o poliaminas con epíclorhidrina; sales de aluminio; sales de aluminio hidrolizadas o parcialmente hidrolizadas; complejos de sales de aluminio hidrolizadas o parcialmente hidrolizadas con especies orgánicas o inorgánicas; al menos un polímero de óxido de etileno, etilenimina, alilamina, o vinilamina; y, al menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno, etilenimina, alilamina, o vinilamina; y combinaciones de los mismos. En el contexto de la retención de partículas orgánicas y/o inorgánicas dispersas, las partículas así retenidas pueden incluir uno o más entre finos de la pulpa, cargas, agentes de encolado, pigmentos, arcillas, materiales orgánicos perjudiciales en partículas, y materiales inorgánicos perjudiciales en partículas.

En otra realización, la estabilidad de un sistema de emulsión, dispersión, o espuma se puede mejorar incluyendo, en el sistema, la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención. La celulosa microfibrilar derivatizada se puede añadir a un sistema existente; se puede añadir a una formulación que será procesada en tal sistema; o se puede añadir durante el procesado de tal formulación. Cuando la adición tiene lugar antes de completar el procesado de una formulación en un sistema de emulsión, dispersión, o espuma, las condiciones de procesado utilizadas para formar la emulsión, dispersión, o espuma se pueden utilizar para producir la celulosa microfibrilar derivatizada. De este modo, una celulosa no microfibrilada derivatizada (donde "no microfibrilada" incluye una celulosa microfibrilada de forma incompleta) se puede añadir a una formulación antes de completar el proceso, y se puede llevar a cabo un procesado posterior de tal manera que se microfibrile la celulosa. Alternativamente, una celulosa microfibrilada se puede añadir a la formulación, llevando a cabo el procesado posterior para derivatizar de esta forma la celulosa microfibrilada. En otra variación, tanto la derivatización como la microfibrilación pueden tener lugar durante el procesado. Los sistemas que se pueden tratar de esta manera incluyen emulsiones agua-en-aceite y aceite-en-agua.

La presente invención se extiende también a sistemas de emulsión, dispersión, y espuma producidos por los métodos anteriores; y, a sistemas de emulsión, dispersión, o espuma que contienen la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 7, muestra 1.

La Figura 2 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 7, muestra 2.

La Figura 3 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 7, muestra 3.

La Figura 4 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 7, muestra 4.

La Figura 5 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 7, muestra 5.

La Figura 6 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 13, muestra 1.

La Figura 7 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 13, muestra 2.

La Figura 8 presenta los espectros mecánico-dinámicos del Ejemplo 13, muestra 3.

La Figura 9 es una micrografía electrónica de transmisión de una muestra de carboximetilcelulosa microfibrilar preparada como en el ejemplo 3 que sigue, con un grado de sustitución de aproximadamente 0,17, teñida en negativo con acetato de urinal, con un aumento de 10.000X.

Descripción detallada de la invención

La presente invención comprende una celulosa microfibrilar derivatizada. La celulosa se puede usar tal cual, o se puede utilizar el hilado para generar o mejorar la estructura fibrosa.

Las fuentes de celulosa son (1) pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas producidas mediante procesos de fabricación de pulpa al sulfito, de pulpa kraft, o de pulpa kraft prehidrolizada; y (2) linters (fibras cortas) de algodón purificado.

La celulosa se encuentra en la naturaleza en varios niveles jerárquicos de organización y orientación. Las fibras de celulosa comprenden una estructura de pared secundaria en capas dentro de la cual se ordenan las macrofibras. Las macrofibras comprenden múltiples microfibras que comprenden además moléculas de celulosa ordenadas en regiones cristalinas y amorfas. Las microfibras de celulosa tienen un diámetro que varía de 5 a 100 nanómetros para diferentes especies de plantas, y lo más típicamente con un diámetro que varía de 25 a 35 nanómetros. Las microfibras se presentan en haces que son paralelos dentro de una matriz de hemicelulosas amorfas (específicamente xiloglucanos), polisacáridos pectínicos, ligninas, y glicoproteínas ricas en hidroxiprolina (incluye extensina). Las microfibras están separadas aproximadamente 3-4 nm con el espacio de separación ocupado por los compuestos de la matriz listados antes. El ordenamiento y localización específicos de los materiales de la matriz y el modo como interactúan con las microfibras de celulosa todavía no se conoce del todo.

Para los fines de la presente invención las microfibras de polisacárido se refieren a subestructuras de pequeño diámetro, con una relación alta de longitud a diámetro que son comparables en dimensiones a las de las microfibras de celulosa presentes en la naturaleza. A modo de ejemplo no limitante, las microfibras de polisacárido pueden tener diámetros en el intervalo de 20 a 100 nanómetros, combinado con longitudes que proporcionan altas relaciones de aspecto, tales como más de 100, más de 500, o más de 1000. Aunque la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones se refieren a microfibras y microfibrilación, el alcance de la presente invención incluye también las nanofibras (celulósicas o de otro tipo), y la modificación de la reología, la estabilización, y otras propiedades que se pueden obtener con las microfibras, mediante la práctica de la presente invención se pueden obtener también utilizando nanofibras, ya sea solas o ya sea en combinación con microfibras.

Otros antecedentes de la estructura, funciones, y biogénesis de la celulosa nativa se pueden encontrar en Haigler, C.H., Cellular Chemistry and Its Applications, Nevell, pp. 30-83 (1985).

La celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención se caracteriza por estar en forma microfibrilar, y por la presencia de sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática. La cantidad de sustituyente presente se puede cuantificar por el grado de sustitución, o DS, en el caso de algunos sustituyentes aniónicos y catiónicos. El grado de sustitución, que variará con el peso molecular del polisacárido, es el número medio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de sacárido anhidro. El DS determina la solubilidad de la celulosa derivatizada, y se puede ajustar fácilmente para obtener una celulosa derivatizada que sea sustancialmente insoluble en el entorno de uso, tanto acuoso como no acuoso. Aunque el entorno de uso será frecuentemente acuoso, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención tienen utilidad en aplicaciones que tienen otros disolventes o vehículos líquidos, tales como pinturas, revestimientos, lacas, alimentos ricos en aceite, tintas (incluyendo pero sin limitarse a ellas las tintas de chorro), productos para cuidado personal, cosméticos, y emulsiones agua-en-aceite.

Se puede usar cualquier método adecuado para obtener la celulosa microfibrilar derivatizada. En particular, las etapas de microfibrilación y derivatización para impartir funcionalidad electrostática al polisacárido se pueden llevar a cabo por separado o combinadas para llegar al resultado final. Por lo tanto, un material de partida que es celulosa no microfibrilar se puede derivatizar con grupos aniónicos, con cualquiera de los grupos aniónicos y catiónicos, o con una mezcla de grupos aniónicos y de grupos catiónicos, y después se somete a microfibrilación, o puede ser primero microfibrilada y después derivatizada. Alternativamente, si el material de partida es celulosa microfibrilar, solamente sería necesaria la etapa de derivatización, mientras que si el material de partida es una celulosa que ya ha sido apropiadamente derivatizada con grupos aniónicos o con cualquiera de los grupos aniónicos y catiónicos, solamente se requiere la etapa de microfibrilación.

El grado de sustitución (para derivatización electrostática) de la celulosa debe ser suficientemente bajo para que la celulosa microfibrilar derivatizada sea sustancialmente insoluble en el disolvente o vehículo que esté presente en el entorno de uso a que se destina. En muchas aplicaciones el disolvente o vehículo será agua, y en tales aplicaciones el grado de sustitución debería ser tal que la celulosa microfibrilar derivatizada sea sustancialmente insoluble in agua. Sin embargo, en otras aplicaciones se puede usar un disolvente o vehículo polar (tal como un alcohol) que tiene diferentes características de solubilidad, o se puede usar un disolvente o vehículo no polar (tal como un aceite), y en tales casos el grado de sustitución se debe ajustar para obtener una celulosa microfibrilar derivatizada que sea sustancialmente insoluble en el disolvente o vehículo usado en la aplicación de interés, el cual, por conveniencia, será denominado de aquí en adelante como el "disolvente de uso". Funcionalmente, la celulosa microfibrilar derivatizada debe ser suficientemente insoluble en el entorno de uso para proporcionar las propiedades deseadas en la aplicación a que se destina.

La presencia de material sustancialmente insoluble se puede confirmar por la observación de una suspensión al 1-5 % del material en cuestión en el disolvente o vehículo de uso en un microscopio óptico con suficiente aumento para ver el material insoluble. Se puede hacer una determinación de tamaño preparando una suspensión del material en consideración aproximadamente al 0,1-0,01 % en un líquido no disolvente que sea eficaz para dispersar las microfibras. Se seca entonces esta suspensión sobre una platina de un microscopio electrónico de transmisión (TEM), se recubre la muestra para protegerla del daño de los rayos de electrones, y se examina con suficiente aumento y enfoque para observar la estructura en el intervalo de 1-1000 nanómetros. Si están presentes, los elementos microfibrilares se pueden detectar en estas condiciones, y la combinación de la insolubilidad bajo el microscopio óptico y la estructura microfibrilar bajo el microscopio electrónico de transmisión indicará la presencia de material microfibrilar sustancialmente insoluble. Véase la Figura 9 para un ejemplo de micrografía electrónica de

transmisión de una carboximetilcelulosa microfibrilar preparada como en el ejemplo 3 que sigue, que tiene un grado de sustitución de 0,17.

Con el fin de simplificar, a menos que se indique específicamente otra cosa, el término "sustituyentes" se utilizará en esta memoria para indicar las especies químicas que proporcionan funcionalidad electrostática al polisacárido por medio de una carga aniónica y las especies químicas que proporcionan funcionalidad electrostática al polisacárido por medio de una combinación de ambas cargas aniónica y catiónica. En adición, "electrostática" significa o una carga aniónica, o una combinación de ambas cargas aniónica y catiónica, tanto cuando los grupos están ambos presentes sobre un único sustituyente, como cuando los grupos están por separado sobre dos o más sustituyentes. "Derivatización" se refiere no sólo a reacciones químicas que producen enlaces covalentes, sino a cualquier proceso en el que los sustituyentes llegan a estar suficientemente asociados con la celulosa para proporcionar los beneficios reológicos u otros beneficios de la presente invención, y pueden incluir, por ejemplo, adsorción. Finalmente, las referencias a la combinación de ambas cargas aniónica y catiónica sobre la celulosa incluyen el uso de sustituyentes que contienen ambos tipos de carga (esto es, sustituyentes anfóteros y/o zwitteriónicos); el uso combinado de sustituyentes que contienen individualmente sólo carga aniónica o sólo carga catiónica, produciendo celulosa derivatizada con una distribución de sustituyentes que incluye tanto grupos aniónicos como grupos catiónicos; y, mezclando dos o más celulosas derivatizadas en las que al menos una celulosa derivatizada incluye al menos sustituyentes aniónicos y al menos otra celulosa derivatizada incluye al menos sustituyentes catiónicos, produciendo una mezcla que contiene tanto celulosa derivatizada aniónicamente como celulosa derivatizada catiónicamente. Sin embargo, "derivatizada" no incluye la que está presente en la naturaleza, la presencia de grupos *de minimis* que sólo podrían proporcionar la funcionalidad electrostática requerida por la presente invención a concentraciones más altas que las que se encuentran en la naturaleza. Por ejemplo, la celulosa presente en la naturaleza puede contener muy bajos niveles de carga aniónica, que todavía puede estar presente después de la microfibrilación. Sin embargo, dicha celulosa microfibrilada no es "derivatizada" tal como se usa este término en la presente solicitud, tanto porque su grado de sustitución no ha sido cambiado desde su estado natural, como porque la cantidad de carga presente en dicha celulosa microfibrilada no proporcionaría los beneficios de la presente invención.

La secuencia de etapas utilizada para llegar a la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención no es crítica. Por lo tanto, el material de partida utilizado para preparar la celulosa microfibrilar derivatizada puede estar en forma microfibrilar o no microfibrilar. Similarmente, el material de partida puede estar o no derivatizado ya con sustituyentes electrostáticos. Si el material de partida es celulosa no microfibrilar, se pueden colocar sustituyentes sobre la celulosa seguido por microfibrilación, o se puede realizar primero la microfibrilación, seguido por la colocación de los sustituyentes sobre las microfibras resultantes. También es aceptable procesar la celulosa en fibras, poner los sustituyentes sobre las fibras, y después procesar además las fibras a microfibras. Similarmente, cualquier forma no microfibrilar de celulosa que contenga ya tales sustituyentes puede ser procesada hasta la forma microfibrilar. Además, la derivatización y la microfibrilación se pueden realizar simultáneamente.

Se debe entender que la mayor parte de las celulosas, si no todas, contendrán alguna cantidad de ambas estructuras microfibrilar y no microfibrilar tanto antes como después del tratamiento, y que la relación entre las dos estructuras puede variar desde la celulosa que es sustancialmente completamente microfibrilar, hasta la celulosa que es sustancialmente completamente no microfibrilar. Como se usan en esta memoria, los términos "microfibrilar", y "microfibrilada", incluyen celulosas que sean sustancialmente completamente microfibriladas, y aquellas que pueden estar sustancialmente microfibriladas aunque contienen cantidades menores pero significativas de estructura no microfibrilar, con la condición de que la celulosa esté suficientemente microfibrilada para conferir los beneficios buscados por la presente invención.

Se prefieren los procedimientos que reducen al mínimo la energía que se necesita para producir microfibras a partir de material de partida no microfibrilar, y/o que reducen la cantidad de agua extraída durante el proceso o al final del mismo. A este respecto, se debe observar que mientras que la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención se puede preparar derivatizando una celulosa microfibrilada, el proceso de microfibrilación generalmente requiere menos energía, y/o es más eficiente, si la celulosa ha sido ya derivatizada. Sin restringirse con consideraciones teóricas, esto puede ser debido a que la presencia de funcionalidades electrostáticas sobre la celulosa "afloja" la estructura de los haces de fibras.

La capacidad para usar menos energía no solamente es más rentable, sino que produce menos roturas de las microfibras de la celulosa. Por lo tanto, la microfibrilación de una celulosa que ha sido ya derivatizada puede dar como resultado una celulosa microfibrilar derivatizada con microfibras relativamente más largas en comparación con la realización de la derivatización después de la microfibrilación. Esto es particularmente significativo porque la energía requerida para la microfibrilación se puede reducir significativamente por cantidades de derivatización que son inferiores al nivel que haría que la celulosa microfibrilar derivatizada resultante fuera fácilmente soluble en agua. Por ejemplo, la derivatización de celulosa que produce un grado de sustitución del orden de 0,1 o 0,2 "aflojará" los haces de fibras de la celulosa lo bastante como para permitir la microfibrilación utilizando dispositivos convencionales de cizallamiento tales como un homogeneizador, un mezclador por choques, o un aparato de ultrasonidos. Estas microfibras de celulosa de bajo grado de sustitución tienen diámetros del orden de 50 nanómetros combinados con longitudes de hasta 500 micras, dando como resultado relaciones de aspecto de más de 1000. Aunque el grado de sustitución bajo permite la microfibrilación, es demasiado bajo para permitir que el

material resultante sea totalmente soluble en el disolvente o vehículo de uso en las concentraciones de interés. Sin restringirse con consideraciones teóricas, la presencia de regiones insolubles en las fibras puede explicar los datos que muestran la formación máxima de gel a bajos grados de sustitución. Estos geles se pueden fortalecer por la débil asociación de las regiones no sustituidas más hidrófobas.

5 La estabilización o derivatización se alcanza por la generación o colocación de sustituyentes sobre las fibras y/o microfibras. Parece que los sustituyentes se asocian predominantemente con las regiones superficiales de las fibras o microfibras. Sea cual sea el mecanismo preciso, en términos funcionales el contacto de microfibra-microfibra se inhibe por mecanismos o fuerzas electrostáticas. La presencia de los sustituyentes también hace que las microfibras ocupen más volumen que cuando no están derivatizadas, posiblemente debido a la inhibición del contacto a lo largo de al menos parte de la longitud de las microfibras. Las características reológicas del polisacárido microfibrilar derivatizado resultante se mejoran a baja concentración porque el volumen está mejor ocupado y los materiales se distribuyen más homogéneamente.

15 Sin restringirse con consideraciones teóricas, las superficies de las microfibras derivatizadas parece que tienen algunas áreas libres de los sustituyentes de tal modo que todavía tiene lugar alguna interacción limitada entre las microfibras. La interacción limitada incluso puede ser necesaria para facilitar la formación de redes, y puede ser una causa de los atributos reológicos de interés tales como esfuerzo de fluidez, gelificación reversible por cizallamiento, e insensibilidad del módulo a la temperatura. También parece que la relación longitud/diámetro, o relación de aspecto, de las fibras y microfibras contribuye también al comportamiento de los materiales de la presente invención.

20 Se puede usar cualquier procedimiento adecuado para generar o colocar los sustituyentes sobre la celulosa. Por conveniencia, los posibles procedimientos se denominarán colectivamente en esta memoria "derivatización"; sin embargo, dentro del contexto de esta invención, derivatización se utiliza para indicar cualquier procedimiento que produzca una celulosa (incluyendo celulosa fibrilar y microfibrilar) que tiene los sustituyentes suficientemente asociados con la celulosa para proporcionar los beneficios deseados, e incluye no solamente las reacciones químicas que dan como resultado un enlace covalente, sino también la adsorción física. En adición, la presente solicitud se referirá tanto a la "derivatización" como a la "estabilización". Químicamente, ambos términos se refieren al mismo tipo de proceso, concretamente, a la colocación o generación de sustituyentes sobre el sustrato celulósico. Funcionalmente, la "derivatización" es generalmente el término más amplio, ya que "estabilización" implica una funcionalidad que se observa usualmente principalmente o exclusivamente cuando la celulosa está en forma microfibrilar.

30 Los posibles procedimientos de derivatización incluyen cualquier método sintético que se pueda utilizar para asociar los sustituyentes con la celulosa. Más generalmente, la etapa de estabilización o derivatización puede utilizar cualquier procedimiento o combinación de procedimientos que promueven o causan la colocación o generación de los sustituyentes. Por ejemplo, las condiciones para tratar la celulosa no microfibrilar generalmente deben incluir la alcalinidad y el hinchamiento de la celulosa, con el fin de hacer que la superficie de las fibras sea más accesible a la colocación o generación de los sustituyentes. La alcalinidad y el hinchamiento pueden ser proporcionados por agentes separados, o el mismo agente puede causar ambos, la alcalinidad y el hinchamiento de la celulosa. En particular, los agentes alcalinos a menudo sirven para múltiples propósitos, porque pueden catalizar la reacción entre la celulosa y el sustituyente, opcionalmente desprotonar el derivado, y abrir por hinchamiento la estructura de la celulosa para permitir el acceso de los reactivos para realizar la derivatización.

40 Los métodos químicos específicos que se pueden utilizar para la presente invención incluyen pero sin limitarse a ellos, la generación de grupos aniónicos (tales como carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfonato, y/o fosfato) y la generación tanto de grupos aniónicos como catiónicos (tales como amina cuaternaria y/o amina) sobre la superficie o cerca de la superficie de la celulosa en forma de partículas. Las condiciones alcalinas se obtienen preferiblemente utilizando hidróxido de sodio. Se puede utilizar cualquier material que funcione como un disolvente para la celulosa de elección, y los agentes alcalinos alternativos incluyen óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos; silicatos alcalinos; aluminatos alcalinos; carbonatos alcalinos; aminas, incluyendo aminas hidrocarbonadas alifáticas, especialmente aminas terciarias; hidróxido de amonio; hidróxido de tetrametilamonio; cloruro de litio; y N-óxido de N-metil-morfolina. En adición a las cantidades catalíticas de un agente alcalino, se pueden añadir agentes de hinchamiento para aumentar el acceso a la derivatización. Se prefieren los agentes de hinchamiento interfibrilar e intercrystalino, particularmente los agentes de hinchamiento utilizados a niveles que producen hinchamiento interfibrilar, tal como hidróxido de sodio a una concentración baja.

55 Estas reacciones de derivatización, si se llevan a cabo sobre la estructura de la celulosa fibrosa original, pueden requerir condiciones específicas para maximizar la eficiencia de localización de la derivatización sobre la superficie de la celulosa. Por ejemplo, en el caso de celulosa procedente de pulpa de madera la concentración del agente de hinchamiento utilizado parece tener un efecto sobre las características de la celulosa final. En particular, utilizando hidróxido de sodio se ha demostrado que el nivel del hidróxido de sodio puede tener un efecto significativo sobre el comportamiento reológico.

60 Es preferible que la derivatización de estas celulosas fibrosas se realice de una manera que limite la formación de microfibras que sean solubles en la composición de uso final que se busca, ya que pueden no contribuir de modo significativo al comportamiento reológico deseado. Esto limita típicamente el grado de derivatización que se puede

conseguir cuando la derivatización a niveles más altos podría hacer a la celulosa soluble en la composición de uso final. Los límites específicos se pueden determinar fácilmente basándose en la aplicación en cuestión, pero a modo de guía general se prefiere que el grado de sustitución (DS) sea inferior a 0,5, o inferior a 0,35, o inferior a 0,2, o inferior a 0,18, o inferior a 0,1.

- 5 La derivatización se puede llevar a cabo de cualquier manera adecuada, incluyendo pero sin limitarse a ellas, la suspensión en agua; en un disolvente orgánico, ya sea solo o en mezclas con agua; en solución; y con alto contenido en sólidos, ya sea con agua sola o con agua y una cantidad menor de disolvente orgánico. (Para los fines de la presente descripción, "alto contenido en sólidos" se refiere a un contenido de celulosa superior al 25 %.

- 10 Las derivatizaciones o funcionalidades opcionales que se pueden colocar también sobre la celulosa incluyen, pero sin limitarse a ellas, sustituciones alifáticas de cadena corta y otras sustituciones de tipo hidrófobo; sustituciones oligoméricas y poliméricas; sustituciones sin carga, como por ejemplo etilenglicoles y propilenglicoles de cadena corta; otra funcionalidad de tipo asociativo; funcionalidad de tipo tensioactivo; metilo; etilo; propilo; y combinaciones de estas. Estas sustituciones son opcionales porque no se destinan a la estabilización de la celulosa, y en su lugar proporcionarán funcionalidades adicionales tales como actividad superficial, poder de emulsificación, características de adsorción, y similares.

- 15 El método para procesar una forma no microfibrilar de celulosa hasta la forma microfibrilar se puede realizar antes o después de la reacción de derivatización. El método preferido incluye el uso de un homogeneizador sobre una suspensión diluida de la celulosa no microfibrilar en un medio acuoso. El medio acuoso opcionalmente puede tener aditivos tales como agentes de hinchamiento, en particular agentes de hinchamiento interfibrilar y/o intercrystalino, por ejemplo hidróxido de sodio, para ayudar en mejorar la facilidad de la generación de microfibras. Un método más preferido de microfibrilación implica el uso de energía mecánica sobre una suspensión acuosa de celulosa derivatizada que no ha sido desecada. Otros procedimientos de microfibrilación incluyen, a modo de ejemplo no limitante, el uso de un mezclador por choques; calentamiento; explosión de vapor; ciclo de presurización-despresurización; ciclo de congelación-descongelación; impacto; trituración (tal como un triturador de discos);
20 bombeo; mezcla; ultrasonidos; explosión de microondas; y molienda. También se pueden usar combinaciones de estos, tales como molienda seguida de homogeneización. Esencialmente se puede usar cualquier método de reducción del tamaño de partícula, pero se prefieren los métodos de reducción del tamaño de partícula que conserven una relación de aspecto alta en la celulosa. Como se ha descrito previamente, el grado de sustitución de la celulosa también afecta a la facilidad de procesar la celulosa hasta la forma microfibrilar.

- 30 El procedimiento para generar las partículas o se puede llevar a cabo por el consumidor en la aplicación final de tal modo que las partículas se generen *in situ*, o se puede llevar a cabo como se ha descrito antes en medio acuoso, se deshidrata el material, y se secan las partículas resultantes. Las partículas desecadas de esta invención, de aquí en adelante denominadas como la forma "preparada para gel" o RTG, se puede rehidratar fácilmente en disolventes polares para obtener los atributos reológicos deseados. La deshidratación se puede conseguir desplazando el agua con disolventes menos polares y desecando, y se puede acelerar por protonación o protección de los grupos cargados si están presentes.

- 40 En términos de propiedades generales, las aplicaciones en las que la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención tiene particular utilidad incluyen aquellas en las que los atributos reológicos deseados incluyen al menos uno entre fluidez, gelificación reversible por cizallamiento, y un módulo que es insensible a la temperatura. La capacidad para proporcionar los atributos reológicos descritos aquí también hace posible proporcionar la estabilización de mezclas de líquidos y sólidos que tienen diferentes densidades; propiedades tipo gel, incluyendo sensación en la boca; geles bombeables; estabilización a temperaturas elevadas; y, control de hidratación y difusión.

- 45 En términos de aplicaciones o campos de uso más específicos, la utilidad de las presentes celulosas microfibrilares derivatizadas incluyen, sin limitación, alimentos, productos para el cuidado personal, productos de la casa, productos farmacéuticos, productos nutracéuticos, fabricación y tratamiento del papel, composiciones de revestimiento, tratamiento del agua, fluidos de perforaciones, agricultura, construcción, y control y/o recuperación de vertidos.

- 50 En las aplicaciones alimentarias, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención pueden ser útiles como modificadores de la reología; como estabilizantes, por ejemplo inhibiendo la formación de crema o sedimento en las suspensiones; y como fibra dietética no digestible. Se pueden utilizar también para controlar el crecimiento de cristales de hielo, por ejemplo, durante la fabricación y conservación de helados.

- 55 En los productos para el cuidado personal, las celulosas microfibrilares derivatizadas se pueden utilizar para estabilizar emulsiones, dispersiones, suspensiones, y espumas, y se pueden utilizar para cremas, lociones, geles, y pastas, incluyendo las destinadas para aplicación epidérmica. Los ejemplos representativos pero no exhaustivos incluyen cremas y lociones protectoras del sol; cremas y lociones hidratantes y anti-edad; jabones o geles de limpieza; antitranspirantes y desodorantes, incluyendo los que están en forma de barra, pulverización por bombeo, aerosol, y roll-on; geles que liberan fragancias; lápices de labios, brillos de labios, y productos de maquillaje líquidos; productos para el cuidado bucal, incluyendo pasta de dientes, agentes abrillantadores y blanqueantes de los dientes, y productos para el cuidado de las prótesis dentales tales como limpiadores y adhesivos, e incluyendo además el

5 uso en sorbitol, mezclas de sorbitol-agua, y mezclas de glicerol-agua; productos en los que sería deseable la liberación controlada, sostenida o prolongada de un ingrediente; productos para el cuidado de las heridas, tales como pomadas (incluyendo pomadas anestésicas, antisépticas, y antibióticas), apósitos, y productos tales como anillos de ostomía en los que es deseable una buena retención de líquidos; y productos absorbentes, tales como pañales. La presente invención puede tener particular utilidad, no sólo en los productos de cuidado personal sino en otras aplicaciones, con productos dispersados por una acción de bombeo. La gelificación reversible por cizallamiento presentada por la celulosa microfibrilar derivatizada es muy adecuada para dispensación por bombeo, y se puede combinar ventajosamente con su capacidad para estabilizar emulsiones, dispersiones, y espumas para mejorar la administración uniforme de producto.

10 En el área de los productos para la casa, las propiedades reológicas de las presentes celulosas microfibrilares derivatizadas, y su capacidad para estabilizar emulsiones, dispersiones, y espumas, proporcionan utilidad en áreas tales como detergentes, champús, limpiadores, y refrescantes del aire. Los ejemplos específicos incluyen, sin limitación, productos para lavar la ropa (incluyendo detergentes, pre-limpiadores de manchas, y composiciones de tratamiento de los tejidos, tales como suavizantes); champús para alfombras y tapicerías; limpiadores de inodoros (particularmente los dispensados en forma de gel o de líquido); refrescantes del aire; y agentes para limpieza general, incluyendo líquidos, geles, pastas, y espumas usadas en la limpieza y/o desinfección de las superficies de la casa.

20 En aplicaciones farmacéuticas, las celulosas microfibrilares derivatizadas pueden tener utilidad en formulaciones de liberación controlada, sostenida o prolongada; como disgregantes; como fibra dietética; en el cuidado de las heridas, particularmente en aplicaciones (tales como anillos de ostomía) en las que la capacidad de contener líquidos es importante; y como modificadores de la reología.

25 En el área de fabricación y tratamiento del papel, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención tienen utilidad en la modificación y/o estabilización de emulsiones; encolado; retención; clarificación; absorción; drenaje; formación (tal como por funcionamiento como ayudas a la floculación); control de los depósitos o de la escala (por inhibición de la formación y/o crecimiento de depósitos inorgánicos); tratamiento del agua; desagüe; formación de películas y membranas; reticulación de polielectrolitos; separación de materiales perjudiciales orgánicos y/o inorgánicos; en revestimientos de papel; y en la mejora de propiedades tales como rigidez, resistencia a la humedad, absorción, suavidad, dureza, resistencia a desgarros, y resistencia a la flexión.

30 En el contexto de la fabricación de papel, el control de la escala se refiere a la prevención de depósitos de carbonato de calcio y oxalato de calcio que se forman durante el proceso de formación de la pulpa. El control de la escala se puede alcanzar por dispersión de cristales de sal en el medio para prevenir el crecimiento y deposición, inhibición de la nucleación, o modificación del mecanismo de crecimiento de cristales para prevenir la formación de formas cristalinas que llevarán a depósitos. El uso de celulosa microfibrilar derivatizada que tiene un tamaño de partícula de micras o más pequeño, estabilizada con grupos funcionales apropiados, servirá para controlar un depósito de la escala porque tales microportadores inhiben el crecimiento de cristales que lleva a la deposición. Además, los materiales celulósicos podrían ser más fáciles de recuperar del proceso de formación de pulpa debido a su naturaleza orgánica. Los grupos funcionales preferidos podrían incluir grupos fosfato/fosfonato, grupos carboxilato, y grupos sulfato/sulfonato. Los expertos en la técnica pueden determinar grupos funcionales alternativos y niveles apropiados de uso basándose en el entorno particular de uso.

40 La celulosa microfibrilar derivatizada se puede usar también en una máquina de fabricación de papel para aumentar la velocidad de drenaje y/o de desagüe durante la fabricación de papel; para retener las partículas dispersadas orgánicas y/o inorgánicas (tales como los finos de la pulpa, las cargas, agentes de encolado, pigmentos, y/o arcillas); para retener los materiales en forma de partículas orgánicas e inorgánicas perjudiciales; para mejorar la uniformidad de formación de una hoja de papel; y para mejorar la resistencia de una hoja de papel. Con respecto en particular al drenaje, las ayudas de drenaje son aditivos que aumentan la velocidad a la que el agua se separa de una suspensión de papel en una máquina de papel. Estos aditivos aumentan la capacidad de la máquina, y por tanto la rentabilidad, por permitir una formación más rápida de hojas. Los derivados celulósicos microfibrilares cargados aniónicamente son capaces de aumentar grandemente el drenaje, ya sea solos o en combinación con otros polímeros cargados.

50 La celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención se puede usar también en papeles recubiertos, en los que se pueden utilizar derivados de celulosa para controlar la reología del recubrimiento de color y para proporcionar retención de agua, controlando de este modo la cantidad de líquido que pasa a la hoja base.

55 En las composiciones de revestimiento, tales como pinturas y tintas, las celulosas microfibrilares derivatizadas pueden proporcionar la modificación de la reología, mejorando propiedades tales como salpicaduras, nivelación, resistencia a la combadura, inundación, y flotación, y pueden tener particular utilidad en pinturas en gel. Pueden mejorar también la dispersión y/o la estabilización de pigmentos, y funcionar como agentes de control de carga o agentes de control de flujo, incluidos en las tintas, tales como tintas de chorro.

En el área de tratamiento del agua, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención pueden proporcionar control de la escala, esto es, inhibición de la formación y/o crecimiento de depósitos inorgánicos en sistemas acuosos; clarificación; floculación; sedimentación; coagulación; administración de carga; y ablandamiento.

5 En los fluidos de perforaciones, las presentes celulosas microfibrilares derivatizadas pueden proporcionar modificación de la reología, reducir o prevenir pérdidas de fluidos, y mejorar la recuperación de aceite secundario.

10 En aplicaciones de agricultura, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención se pueden usar en el tratamiento del suelo, y pueden proporcionar retención de humedad, resistencia a la erosión, resistencia a la helada, y liberación controlada, sostenida, o prolongada de materiales de agricultura tales como fertilizantes, pesticidas, fungicidas, y herbicidas. Se pueden usar también para la protección de las cosechas, tal como para minimizar o prevenir el daño por las heladas.

En la construcción, los polisacáridos microfibrilares derivatizados se pueden utilizar en adobes secos de las paredes, calafateados, adhesivos solubles en agua, y fabricación de tablas.

15 En otras áreas, las celulosas microfibrilares derivatizadas se pueden usar para controlar y limpiar salpicaduras de líquidos, como absorbentes para aceites; en general, como estabilizantes para emulsiones, dispersiones, y espumas (incluyendo pero sin limitarse a ellas emulsiones aceite-en-agua y agua-en-aceite); y para emulsificación. La estabilidad de las emulsiones comerciales, tales como emulsiones de encolado de papel, es un tema recurrente en la industria. Las emulsiones comerciales actuales incluyen las que generalmente consisten en una fase oleosa, cerosa, o de colofonia dispersada en agua. Estas dispersiones generalmente se estabilizan por adición de materiales con carga tales como almidones catiónicos, sulfonato de lignina y sodio, y sulfato de aluminio. Dichos materiales se añaden generalmente en cantidades iguales a 10-20 % en peso del componente de encolado. Las dispersiones resultantes tienen típicamente partículas de 0,2 a 2 micras, que se cree que se estabilizan por repulsión de la carga, por ejemplo, con los almidones cargados positivamente sobre las superficies de las partículas que se repelen entre sí.

25 Una causa del fallo de la emulsión es la separación debida a la densidad. Esta se puede limitar aumentando la viscosidad, o la estructura interna dentro del fluido. Por ejemplo, una emulsión que mantiene una viscosidad inferior a 20 centipoises a lo largo del ensayo de envejecimiento estándar podría tener aumentada su viscosidad inicialmente en tanto como 100 centipoises por la adición a la formulación de un aumentador de la viscosidad, y todavía puede estar dentro de una viscosidad comercialmente aceptable, con la condición de que la viscosidad no aumente después a lo largo del tiempo hasta exceder los límites aceptables.

30 Un método para conseguir este resultado podría ser el uso de un agente viscosificante que no produzca un aumento sustancial de la viscosidad cuando se añade primero a una formulación de emulsión, pero que proporciona un aumento de la viscosidad durante el proceso normal de formulación de la emulsión que produce la emulsión. Esto se puede conseguir incluyendo, como un aditivo a la formulación de emulsión, celulosa que ha sido derivatizada como se describe en esta memoria pero que todavía no está microfibrilada. Cuando la formulación de emulsión se somete después a energía, típicamente alto cizallamiento, durante el procesado utilizado para convertir la formulación de emulsión en una emulsión, el cizallamiento también microfibrilizará la celulosa derivatizada, produciendo la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención, que estará presente como parte de la emulsión. El gel producido por la celulosa microfibrilar derivatizada se hará más delgado bajo la fuerza de cizallamiento pero volverá a tomar su forma cuando el cizallamiento para. Además, la insolubilidad de dicha celulosa de bajo grado de sustitución puede hacer que se concentre en la interfase aceite/agua de las emulsiones de aceite y agua, en lugar de en la fase acuosa a granel, que sería lo deseable.

45 Efectivamente se puede alcanzar el mismo resultado añadiendo la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención a una formulación de emulsión, o a la emulsión final, o en cualquier punto durante la producción de la emulsión. Otras variaciones pueden incluir la introducción de celulosa derivatizada que está solo parcialmente microfibrilada dentro del proceso de preparación de la emulsión en un punto en que el proceso posterior proporcionará suficiente energía para completar la microfibrilación. También puede ser posible alcanzar alguna o toda la derivatización como parte del proceso de producción de la emulsión; por ejemplo, la formulación de emulsión puede incluir una especie cargada que se adsorberá sobre las microfibras de la celulosa, o dicha especie se puede añadir durante la preparación de emulsión, por separado o en combinación con la celulosa. Por lo tanto, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención pueden servir como aditivos estabilizantes para las emulsiones, estando disponibles varias rutas de proceso para alcanzar este resultado final.

55 Aunque la elección del método puede causar alguna variación en las propiedades de la emulsión resultante, se debe alcanzar el beneficio básico de mejorar la estabilidad de la emulsión por cualquier procedimiento que tenga, como resultado final, la presencia de la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención en la emulsión final. Comercialmente, puede ser deseable suministrar a los clientes celulosa no microfibrilada, derivatizada, como un polvo, que cuando se añade a una formulación y se somete a un alto cizallamiento o a otras formas apropiadas de energía, se microfibrilará y dará la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención.

Esta mejor estabilidad de la emulsión puede permitir el uso de formulaciones de emulsión que no podrían funcionar satisfactoriamente en ausencia de la celulosa microfibrilar derivatizada. Otros beneficios pueden incluir mejor retención en papel, mejor drenaje del agua desde los sistemas de papel debido a la asociación de pulpa y finos de carga con las microfibras retenidas, y la resistencia a la rotura de la emulsión en presencia de altas concentraciones de sal.

Se ha descubierto también que los materiales derivatizados electrostáticamente objeto de esta invención proporcionan reología a los sistemas acuosos a lo largo de un amplio intervalo de pH (concretamente de 2,5 a 10 o más alto) y de fuerza iónica. Esta insensibilidad al pH y a la fuerza iónica facilita el uso en áreas en las que existen condiciones de bajo pH y alto contenido en sal, tal como en las cremas y lociones para el cuidado personal y productos alimenticios.

En adición a lo anterior, las celulosas microfibrilares derivatizadas de la presente invención representan un vehículo para proporcionar carga, ya sea aniónica, ya sea catiónica, o ambas, a un entorno dado. Esto puede tener, como un ejemplo representativo, utilidad en el tratamiento del agua, donde las partículas con carga se utilizan para flocular las partículas y otros contaminantes.

Los siguientes ejemplos indican diferentes métodos posibles para preparar y utilizar la celulosa microfibrilar derivatizada de la presente invención. Estos ejemplos son meramente ilustrativos, y no se pretende que limiten la presente invención a compuestos, procedimientos, condiciones, o aplicaciones particulares. A lo largo de esta descripción, "gelificación" se define que tiene lugar cuando $G' > G''$, donde G' es el módulo de conservación dinámica y G'' es el módulo de pérdida dinámica. Esta es la definición funcional utilizada en el documento EP '011; como base general, véase Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John E. Wiley & Sons, NY, 1980.

Ejemplo 1 (Comparativo): Celulosa microfibrilada, no derivatizada.

Se pesaron los tres componentes siguientes en un recipiente de 3,8 litros (un galón) con los siguientes niveles en % en peso:

	<u>Peso</u>	<u>Peso %</u>	<u>Base seca, en peso</u>
Pulpa de madera blanqueada al sulfato (5,2 % de humedad) (Wayerhauser Company)	74,82 g	2,11	2,00
Germaben® II biocida (Sutton Laboratories, New Jersey)	17,50 g	0,49	0,49
Agua desionizada	3445,58 g	97,39	97,50

La celulosa sedimentó rápidamente en el fondo del recipiente cuando no se agitó la suspensión. Se sacudió el recipiente para dispersar los sólidos. Se procesó entonces la suspensión en un homogeneizador de dos etapas Gaulin Modelo 15MR. La etapa secundaria se fijó a aproximadamente 7 MPa (1000 psi) y la etapa primaria se ajustó de tal modo que la presión total fue de aproximadamente 55 MPa (8000 psi). Se procesó la suspensión durante un total de 3,5 horas. La suspensión resultante tenía una consistencia mucho más espesa y la celulosa permaneció en suspensión. Cuando se diluyó esta suspensión hasta 1,0 % de sólidos en agua desionizada, la suspensión resultante era una suspensión viscosa que no presentaba propiedades de gel. Con el tiempo sedimentó el 1 % de la suspensión dejando agua libre sobre la superficie.

Ejemplo 2: Preparación y microfibrilación de carboximetilcelulosa I (CMC I)

Se cargaron isopropanol (IPA) y agua desionizada en una caldera de resina con camisa, con rociado de nitrógeno, equipada con un agitador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición para igualar la presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y un termopar. Se añadió pulpa de madera a sulfato (aproximadamente 400 μ m de longitud) al reactor y se agitó la suspensión de la mezcla durante 10 minutos, después de lo cual se roció la mezcla con nitrógeno durante 1 hora mientras se enfriaba la temperatura de la suspensión a 15 °C. Se inertizó el reactor. Se añadió lentamente NaOH al 50 % acuoso al reactor mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de la mezcla a aproximadamente 15 °C. Se agitó la suspensión durante 1 hora después de terminar la adición de la sosa caustica. Se añadió lentamente al reactor ácido monocloroacético acuoso (MCA al 80 %) a través del embudo mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de reacción a aproximadamente 15 °C. Después de la adición de MCA, se calentó la suspensión de reacción a 70 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se enfrió la suspensión de reacción por debajo de 30 °C y se añadió al reactor ácido acético glacial. Se filtró después la mezcla de reacción a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 565 g de metanol al 80 % durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración en un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 1000 g de metanol puro utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos para deshidratar y después se filtró a vacío con aspiración en un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta final húmeda se secó en un secador de lecho fluido Lab-Line (modelo número 23852) durante 35 minutos (secado

por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales): El producto carboximetilcelulosa (CMC) se trituró utilizando un molino Retsch Grinding Mill (modelo 2M1) con un tamiz de 1 mm. (Aunque los ejemplos presentados aquí indican el lavado del producto, la necesidad de lavado o la cantidad de lavados dependerá de la aplicación que se pretende).

5

Tabla 1: Recetas de CMC I

(todos los pesos están en gramos)								
Muestra N°	Longitud de la celulosa	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de IPA	Peso de H ₂ O	Peso de NaOH al 50 % (acuoso)	Peso de MCA al 80 % (acuosa)	Peso de ácido acético glacial	Grado de sustitución
1	~400 µm	61,36	729	73,6	60	11,8	32,2	0,16
2	~400 µm	61,36	729	73,6	60	11,8	32,2	0,18

Preparación de la suspensión de CMC: Se prepararon 800 g de una suspensión de CMC al 1 % a partir de cada muestra de la Tabla 1 utilizando los siguientes materiales:

	<u>Peso</u>	<u>Peso %</u>
CMC	8,00 gramos	1,0 ± 0,06 %
Germaben® II biocida	4,00 gramos	0,5 %
Agua desionizada	788,00 gramos	98,5 ± 0,06 %
Total	800,00 gramos	

Se cerró el recipiente y se sacudió para humedecer y dispersar los sólidos de CMC. Los sólidos sedimentan si se les deja en reposo, por lo que se sacudió el recipiente justo antes de verter la suspensión en el homogeneizador.

- 10 Homogeneización de las suspensiones de CMC: Se procesó la suspensión en el homogeneizador equipado con un recipiente de alimentación con agitación como sigue: se puso en marcha el homogeneizador antes de cargar la suspensión. Se procesaron 800 gramos de suspensión durante aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 20 MPa (3000 psi) reciclando la corriente descargada desde el homogeneizador hasta el recipiente de alimentación. Se vigiló la presión y se hicieron los ajustes apropiados a la rueda de mano en la etapa primaria para mantener la presión total a aproximadamente 20 MPa (3000 psi). Una vez terminado el proceso, se redireccionó el tubo de descarga de manera que la muestra se recogiera y se conservara en un recipiente cerrado.
- 15

- Ensayo reológico de la CMC I microfibrilada: Cada muestra de CMC microfibrilada preparada en el Ejemplo 2 se analizó después en cuanto a propiedades reológicas. Se recogieron los datos en un reómetro Bohlin CS (Bohlin Instruments, Cranbury, New Jersey). Se midieron las propiedades mecánico-dinámicas incluyendo el módulo de conservación dinámica, el módulo de pérdida dinámica, la viscosidad del complejo, y el esfuerzo de fluidez.
- 20

Condiciones de ensayo del reómetro

Barrido de la temperatura: Sistema de medida: PP 40; 25 °C-65 °C; Esfuerzo de cizallamiento: automático; Frecuencia: 1 Hz; Velocidad de subida de la temperatura: 5 °C/60 segundos; Intervalo de medida: 20 segundos; Espacio: 1 mm.

- 25 Ensayo de esfuerzo de fluidez: Sistema de medida: CP 4/40; Esfuerzo: 6,0E-02-1,0E+02; Tiempo de barrido: 60,0 segundos; Número de etapas: 30; Temperatura: Manual (25 °C); Número de medidas: 1; Intervalo de medida: 5 segundos.

Ensayo de barrido del esfuerzo: Sistema de medida: PP 40; Temperatura: Manual (25 °C); Número de medidas: 1; Espacio: 1 mm; Intervalo de medida: 5 segundos; Frecuencia: 1 Hz.

30

Tabla 2: Reología de la CMC I microfibrilada

Muestra N°	Longitud de la celulosa	Grado de sustitución de la CMC I	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)
1	~400 µm	0,16	8,08	256
2	~400 µm	0,18	No analizado	192

En la Figura 1 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de la muestra 1.

Ejemplo 3: Preparación y microfibrilación de la carboximetilcelulosa II (CMC II)

5 Se cargaron isopropanol (IPA) y agua desionizada en una caldera de resina con camisa, con rociado de nitrógeno, equipada con un agitador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición para igualar la presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y un termopar. Se añadió pulpa de madera a sulfato (aproximadamente 400 µm de longitud) al reactor y se agitó la suspensión de la mezcla durante 10 minutos, después de lo cual se roció la mezcla con nitrógeno durante 1 hora mientras se enfriaba la temperatura de la suspensión a 15 °C. Se inertizó el reactor. Se añadió lentamente NaOH al 50 % acuoso al reactor mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de la mezcla a aproximadamente 15 °C. Se agitó la suspensión durante 1 hora después de terminar la adición de la sosa caustica. Se añadió lentamente al reactor ácido monocloroacético acuoso (MCA al 80 %) a través del embudo mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de reacción a aproximadamente 15 °C. Después de la adición de MCA, se calentó la suspensión de reacción a 70 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se enfrió la suspensión de reacción por debajo de 30 °C y se filtró después a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 565 g de metanol al 80 % durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 1000 g de metanol puro utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos para deshidratar y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda final se secó en un secador de lecho fluido Lab-Line (modelo número 23852) durante 35 minutos (secado por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales). El producto carboximetilcelulosa (CMC) se trituró utilizando un molino Retsch Grinding Mill (modelo 2M1) con un tamiz de 1 mm.

25

Tabla 3: Recetas de CMC II

(todos los pesos están en gramos)							
Muestra Nº	Longitud de la celulosa	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de IPA	Peso de H ₂ O	Peso de NaOH al 50 % (acuoso)	Peso de MCA al 80 % (acuoso)	Grado de sustitución
1	~400 µm	77,11	937,5	141,64	12,50	8,63	0,04
2	~400 µm	61,69	750	113,32	10,00	6,90	0,06
3	~400 µm	77,11	937,5	141,64	25,00	17,25	0,13
4	~400 µm	61,91	750	113,09	20,00	13,95	0,15
5	~400 µm	61,30	750	113,71	20,00	13,86	0,16
6	~400 µm	61,91	750	113,09	20,00	13,79	0,17
7	~400 µm	61,43	750	113,58	23,60	16,27	0,19
8	~400 µm	61,62	750	109,38	28,00	19,32	0,23
9	~400 µm	61,88	750	108,12	30,00	20,70	0,28
10	~400 µm	61,43	750	106,08	35,00	24,15	0,31
11	~400 µm	61,43	750	108,58	30,00	20,70	0,34
12	~200 µm	62,60	750	116,41	12,00	8,28	0,10
13	~200 µm	62,60	750	112,91	19,00	13,11	0,17

La preparación de la suspensión y el procesado con el homogeneizador se realizaron como en el ejemplo 2.

El análisis reológico se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 2.

Tabla 4: Reología de la CMC II microfibrilada

Muestra Nº	Longitud de la celulosa	Grado de sustitución de la CMC I	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)	G' @ 25 °C/50 °C (Pa)
1	~400 µm	0,04	No analizado	125	145/168

Muestra N°	Longitud de la celulosa	Grado de sustitución de la CMC I	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)	G' @ 25 °C/50 °C (Pa)
2	~400 µm	0,06	No analizado	139	161/160
3	~400 µm	0,13	18,0	467	508/493
4	~400 µm	0,15	No analizado	467	441/429
5	~400 µm	0,16	18,1	474	436/450
6	~400 µm	0,17	34,7	436	452/462
7	~400 µm	0,19	28,1	306	331/352
8	~400 µm	0,23	21,4	148	137/145
9	~400 µm	0,28	18,0	114	No analizado
10	~400 µm	0,31	14,7	12,9	12,3/12,6
11	~400 µm	0,34	11,4	19	23,4/24,9
12	~200 µm	0,10	8,08	339	No analizado
13	~200 µm	0,17	16,1	354	No analizado

En la Figura 2 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de la muestra 3.

Ejemplo 4: Preparación y microfibrilación de la carboximetilcelulosa III (CMC III).

5 Se cargaron isopropanol (IPA) y agua desionizada en una caldera de resina con camisa, con rociado de nitrógeno, equipada con un agitador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición para igualar la presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y un termopar. Se añadió pulpa de madera a sulfato (aproximadamente 400 µm de longitud) al reactor y se agitó la suspensión de la mezcla durante 10 minutos, después de lo cual se roció la mezcla con nitrógeno durante 1 hora mientras se enfriaba la temperatura de la suspensión a aproximadamente 15 °C. Se inertizó el reactor. Se añadió lentamente NaOH al 50 % acuoso al reactor mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de la mezcla a aproximadamente 15 °C. Se agitó la suspensión durante 1 hora después de terminar la adición de la sosa caustica. Se preparó monocloroacetato de sodio acuoso mezclando MCA al 80 %, NaOH al 50 % acuoso y agua desionizada. Se añadió lentamente esta solución al reactor a través del embudo de adición mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de reacción a aproximadamente 15 °C. Después de la adición de MCA, se calentó la suspensión de reacción a aproximadamente 70 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se enfrió la suspensión de reacción por debajo de 30 °C y se filtró después a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 565 g de metanol al 80 % durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 1000 g de metanol puro utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos para deshidratar y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta final húmeda se rompió en pequeñas partículas utilizando una espátula de goma y después se secó en el secador de lecho fluido durante 35 minutos. (Secado por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales). El producto se trituroó utilizando el molino Retsch con un tamiz de 1 mm.

Tabla 5: Recetas de CMC III

(todos los pesos están en gramos)									
Muestra N°	Longitud de la celulosa	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de IPA	Peso de H ₂ O	Peso de NaOH al 50 % (acuoso)	Solución de NaMCA			Grado de sustitución
						MCA al 80 %	NaOH al 50 %	H ₂ O	
1	~400 µm	61,88	750	117,12	6,39	8,28	5,61	3,0	0,06
2	~400 µm	61,88	750	114,32	9,38	12,14	8,22	5,0	0,12
3	~400 µm	61,62	750	113,38	12,58	16,27	11,02	10,0	0,16
4	~400 µm	61,62	750	108,38	15,98	20,70	14,02	10,0	0,24

(todos los pesos están en gramos)									
Muestra N°	Longitud de la celulosa	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de IPA	Peso de H ₂ O	Peso de NaOH al 50 % (acuoso)	Solución de NaMCA			Grado de sustitución
						MCA al 80 %	NaOH al 50 %	H ₂ O	
5	~400 µm	61,62	750	105,88	18,64	24,15	16,36	10,0	0,29
6	~400 µm	61,88	750	102,47	21,31	27,60	18,69	10,0	0,31
7	~200 µm	62,60	750	116,41	6,39	8,28	5,61	10,0	0,08
8	~200 µm	62,60	750	112,91	10,12	13,11	8,88	10,0	0,16
9	~200 µm	62,60	750	110,61	12,57	16,28	11,03	10,0	0,21
10	~200 µm	62,60	750	117,12	15,67	20,30	13,75	10,0	0,26

La preparación de la suspensión y el procesado con el homogeneizador se realizaron como en el ejemplo 2, excepto para la muestra N° 7, que se procesó durante 30 minutos. El análisis reológico se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 2.

Tabla 6: Reología de la CMC III microfibrilada

Muestra N°	Longitud de la celulosa	Grado de sustitución de la CMC III	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)	G' @ 25 °C/50 °C (Pa)
1	~400 µm	0,06	14,7	281	316/310
2	~400 µm	0,12	51,4	568	520/586
3	~400 µm	0,16	28,1	564	607/649
4	~400 µm	0,24	18,1	457	414/474
5	~400 µm	0,29	21,4	298	292/303
6	~400 µm	0,31	44,7	288	No analizado
7	~200 µm	0,08	4,70	238	No analizado
8	~200 µm	0,16	29,5	483	No analizado
9	~200 µm	0,21	18,1	339	No analizado
10	~200 µm	0,26	21,4	288	No analizado

¹ tiempo de procesado en el homogeneizador 30 minutos.

- 5 En la Figura 3 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de la muestra 3.

Ejemplo 5: Preparación de la CMC con lavado de la torta húmeda con agua

Se cargaron isopropanol y agua desionizada en una caldera de resina con camisa, con rociado de nitrógeno, equipada con un agitador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición para igualar la presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y un termopar. Se añadió pulpa de madera a sulfato (aproximadamente 400 µm de longitud) al reactor y se agitó la suspensión de la mezcla durante 10 minutos, después de lo cual se roció la mezcla con nitrógeno durante 1 hora mientras se enfriaba la temperatura de la suspensión a 15 °C. Se inertizó el reactor. Se añadió lentamente NaOH acuoso (NaOH al 50 %) al reactor mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de la mezcla a aproximadamente 15 °C. Se agitó la suspensión durante 1 hora después de terminar la adición de la sosa caustica. Se preparó monocloroacetato de sodio acuoso mezclando MCA al 80 %, NaOH al 50 % acuoso y agua desionizada. Se añadió lentamente esta solución al reactor a través del embudo de adición mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de reacción a aproximadamente 15 °C. Después de la adición de MCA, se calentó la suspensión de reacción a aproximadamente 70 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se enfrió la suspensión de reacción por debajo de 30 °C y se filtró después a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 650 g de agua desionizada durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto una vez más. La torta húmeda obtenida de los dos

5 lavados previos se suspendió en 1000 g de agua desionizada utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda final se secó en el secador de lecho fluido durante 35 minutos (secado por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales). El producto se trituro utilizando el molino Retsch con un tamiz de 1 mm.

Tabla 7: Recetas de CMC lavada con agua

(todos los pesos están en gramos)

Muestra N°	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de IPA	Peso de H ₂ O	Peso de NaOH al 50 % (acuoso)	Solución de NaMCA			Grado de sustitución
					MCA al 80 %	NaOH al 50 %	H ₂ O	
1	61,88	750	110,5	10,12	13,11	8,88	10,0	0,10
2	60,06	750	110,5	10,12	13,11	8,88	10,0	0,13

10 La preparación de la suspensión, el procesado con el homogeneizador y el análisis reológico se realizaron como se describe en el ejemplo 2.

Tabla 8: Reología de muestras de la CMC lavadas con agua

Muestra N°	Grado de sustitución de CMC	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)
1	0,10	37,4	724
2	0,13	34,7	855

En la Figura 4 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de la muestra 2.

Ejemplo 6: Reacciones altas en sólidos

15 Se cargó pulpa de madera al sulfato (aproximadamente 200 µm de longitud) en un mezclador Abbey Ribbon Blender (modelo 0 RM, Paul O. Abbe, Inc., Little Falls, New Jersey) equipado con una boquilla de pulverización. Se selló el reactor y se inertizó el sistema con nitrógeno con agitación lenta. Se aumentó la agitación hasta aproximadamente 125 rpm y se rociaron sobre el reactor una solución de NaOH al 50 % acuosa y agua desionizada. Se mezcló la mezcla durante una hora a temperatura ambiente. Se roció sobre el reactor una solución acuosa de monocloroacetato de sodio (NaMCA) y se aumentó la temperatura del reactor a 75 °C y se mantuvo durante 2 horas. Se roció ácido acético glacial sobre el reactor y se enfrió el reactor a aproximadamente 30 °C. Se suspendió el producto en 3 litros de agua durante 15 minutos y se filtró utilizando una barrera de goma. Este proceso de suspensión/filtración se repitió tres veces más. La torta final del filtro se secó en el secador de lecho fluido y se trituro en el molino Retsch utilizando un tamiz de 1 mm.

25 Tabla 9: Recetas altas en sólidos

(todos los pesos están en gramos)

Muestra N°	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de H ₂ O	Peso de NaOH al 50 % (acuoso)	Peso de NaMCA (NaMCA/ H ₂ O)	Ácido acético	Grado de sustitución
1	500	93	62,8	105/128,3	0	0,10
2	180	64,8	43,2	45,3/55,4	8,6	0,17

Preparación de la suspensión: como en el Ejemplo 2, excepto que la muestra N° 2 (Grado de sustitución = 0,17) se trató como una suspensión de 10 % de sólidos in agua. Se mezcló entonces esta suspensión con más agua y Germaben® II para preparar la nueva suspensión que fue procesada en el homogeneizador.

	<u>Peso</u>	<u>Peso %</u>
Suspensión de CMC al 10 %	80,07 gramos	10,00 %
Germaben® II biocida	4,01 gramos	0,50 %
<u>Agua desionizada</u>	<u>716,88 gramos</u>	<u>89,50 %</u>
Total	800,96 gramos	

Puesto que la suspensión final tiene el 10 % en peso de una suspensión al 10 % de CMC, el nivel real de CMC es el normal 1 % en peso. Se realizó la homogeneización como en el Ejemplo 2 excepto que la muestra N° 1 fue procesada durante 25 minutos, y el análisis reológico se realizó como en el ejemplo 2.

5 Tabla 10: Reología de las muestras altas en sólidos

Muestra N°	Grado de sustitución de CMC	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)
1	0,10	18,1	248
2	0,17	31,4	427

En la Figura 5 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de la muestra 2.

Ejemplo 7: Preparación de la CMC microfibrilada preparada para gel

10 Se prepararon geles como se describe en las etapas del proceso de preparación y homogeneización de la suspensión en el Ejemplo 2 utilizando CMC II como se preparó en el Ejemplo 3 (grado de sustitución aproximadamente 0,16). Se procesaron entonces los geles como sigue (la siguiente descripción pertenece a la muestra N° 1 de la Tabla 11, y se utilizó un procedimiento similar para todas las otras muestras):

15 Se añadieron aproximadamente 2800 ml de alcohol isopropílico (IPA) a un recipiente de acero inoxidable (SS) conectado a tierra, de 11 litros (12 cuartos). Se agitó el IPA a la velocidad máxima de un agitador de hélice accionado por aire. Para agitar el IPA se utilizó una paleta de acero inoxidable tipo Cowles en una vaina de acero inoxidable y se añadieron lentamente aproximadamente 1400 gramos de gel de CMC II al 1 % al IPA en agitación. La relación de material fue de 2 ml de IPA/1 gramo de gel. Se utilizaron aproximadamente 5 minutos para añadir el gel al IPA. Se cubrió el recipiente con una película de plástico y se agitó la suspensión durante diez minutos.

20 Cuando pasaron diez minutos, se filtró la suspensión a través de una tela sintética en tensión. Se filtró la suspensión por gravedad. Se cubrió la suspensión con una película de plástico durante la filtración para reducir la evaporación del IPA. Ocasionalmente se agitó el gel sobre la tela con una espátula de plástico para ayudar a la velocidad de filtración. Cuando aparentemente la filtración había llegado aproximadamente tan lejos como era posible, se transfirió la torta húmeda otra vez al recipiente de acero inoxidable de 11 litros (12 cuartos).

25 Se añadieron al recipiente aproximadamente 2800 ml de IPA fresco y se agitó de nuevo la suspensión durante diez minutos más con el agitador de paletas cowles/aire. Se filtró después la suspensión sobre un embudo Buchner de 20 cm con papel de filtro VWR n° 415. Se transfirió la torta húmeda a un disco de cristalización de vidrio. Se pusieron el disco y la torta húmeda en una estufa a 80 °C con vacío durante la noche para secado. Se secó la muestra hasta peso constante. Se trituraron los sólidos en un mezclador Waring.

30 Se examinaron los geles deshidratados por rehidratación como sigue: se preparó una premezcla de agua desionizada y Germaben® II.

	<u>Peso</u>	<u>Peso %</u>
Agua desionizada	788,00 gramos	99,49 %
Germaben® II biocida	4,00 gramos	0,51 %

Se pesó después la solución agua/Germaben® II en una pequeña copa del mezclador Waring junto con la CMC seca preparada para gel según las recetas de la Tabla 11. Se tapó la copa del mezclador y se mezcló la muestra hasta que pareció que era homogénea. Se transfirió el gel resultante a una jarra de vidrio. Se agitó entonces en un mezclador de vórtice. El análisis reológico se realizó como se describe en el ejemplo 2.

Tabla 11: Reología de la CMC preparada para gel (RTG)

Muestra	% en peso de agua/ Germaben® II	% en peso de CMC preparada para gel	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)
1	99,75	0,25	2,4	5,61
2	99,5	0,50	10,7	68,6
3	99,0	1,00	25,7	328
4	98,5	1,50	51,0	731
5	98,0	2,00	95,3	1400

En las figuras 6 a 10, se da respectivamente una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de las muestras 1 a 5.

Ejemplo 8A: Proceso ácido para la preparación de CMC microfibrilar preparada para gel

- 5 Un gel preparado como en el ejemplo 3 se acidificó utilizando HCl para ajustar el pH hasta aproximadamente 2,7. Se centrifugó el gel para separar aproximadamente el 60 % del agua. Después se convirtió el gel concentrado en la forma preparada para gel mezclando con IPA equivalente a 2 veces el peso del gel, seguido por filtración sobre un embudo Buchner y una segunda mezcla con otras 2 veces el peso del IPA. Se secó la torta húmeda en una estufa de vacío.
- 10 Se rehidrataron los sólidos secos en Germaben® II biocida al 1 % en agua. Se añadió una pequeña cantidad de bicarbonato de sodio y se mezcló la muestra en el mezclador. La viscosidad aumentó gradualmente con la agitación y la muestra se hizo tipo gel. El pH fue aproximadamente 6,9.

El análisis reológico se realizó como se describe en el ejemplo 2. G' @ 5,75 Pa: 226 Pa, Esfuerzo de fluidez: 17,4 Pa. En la Figura 11 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo).

Ejemplo 8B: Proceso ácido para la preparación de CMC microfibrilar preparada para gel

- Un segundo lote de gel preparado como en el ejemplo 3 se ajustó a pH aproximadamente 2,7 con HCl concentrado. Se centrifugó la muestra y se eliminó aproximadamente el 62 % del agua. Se suspendieron aproximadamente 97 g de gel concentrado en 150 ml de IPA. Se ajustó el pH a 7,0 durante la agitación de la suspensión por adición de una pequeña cantidad de bicarbonato de sodio. Se filtró la suspensión por un embudo Buchner, y se pesó la mitad de la torta húmeda (muestra A) en un disco de cristalización para secado. Para la muestra B, la otra mitad de la torta húmeda se volvió a suspender en aproximadamente 75 ml de IPA. Se filtró esta torta húmeda por un embudo Buchner y se presionó con una barrera de goma para separar tanto IPA como fue posible. Se secaron las dos tortas húmedas hasta peso constante a vacío, y se trituraron los sólidos en un mezclador Waring.
- 20
- 25 Se mezcló la muestra A con agua hasta un nivel total de sólidos del 1 %, y gelificó rápidamente. El pH fue de aproximadamente 5,8. La muestra B gelificó rápidamente cuando se agitó en agua a un nivel de sólidos del 1 %.

El análisis reológico se realizó como se describe en el ejemplo 2. Muestra A: G' @ 5,75 Pa: 471 Pa, Esfuerzo de fluidez: 34,0 Pa. En la Figura 12 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo). Muestra B: G' @ 5,75 Pa: 403Pa, Esfuerzo de fluidez: 35,7 Pa. En la Figura 13 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo).

Ejemplo 9: Derivatización de la celulosa microfibrilar

- Se cargaron isopropanol (602,8 g) y agua desionizada (86,4 g) en una caldera de resina con camisa, con rociado de nitrógeno, equipada con un agitador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición para igualar la presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y un termopar. La celulosa microfibrilada del Ejemplo 1 se filtró a vacío con un embudo de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se suspendió la torta húmeda en 565 g de isopropanol al 80 % (IPA) durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró con un aspirador a vacío con un embudo de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 1000 g de IPA puro utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos para deshidratar y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda resultante, que comprende 36 g de celulosa microfibrilada, 228 g de IPA, y 36 g de agua desionizada se añadió al reactor, se agitó

la suspensión de la mezcla durante 10 minutos, después de lo cual se roció la mezcla con nitrógeno durante 1 hora mientras se enfriaba la temperatura de la suspensión a 15 °C. Se inertizó el reactor. Se añadió lentamente al reactor NaOH al 50 % acuoso (10,52 g) manteniendo la temperatura de la suspensión de la mezcla a aproximadamente 15 °C. Se agitó la suspensión durante 1 hora después de terminar la adición de la sosa caustica. Se añadió lentamente al reactor ácido monocloroacético acuoso (7,26 g de MCA al 80 % acuoso) a través del embudo mientras se mantenía la temperatura de la suspensión de reacción a aproximadamente 15 °C. Después de la adición de MCA, se calentó la suspensión de reacción a 70 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. Se enfrió la suspensión de reacción por debajo de 30 °C y se filtró después a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 565 g de metanol al 80 % durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 1000 g de metanol puro utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos para deshidratar y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda final se secó en el secador de lecho fluido durante 35 minutos (secado por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales). El producto se trituró utilizando el molino Retsch con un tamiz de 1 mm. El grado de sustitución del material resultante fue 0,14.

Una suspensión acuosa al 1 % del producto se mezcló en un mezclador Waring durante 15 minutos. Esto produjo una suspensión viscosa que no sedimentó con el tiempo.

Preparación de la suspensión: Igual que en el ejemplo 2. Se realizó la homogeneización como en el ejemplo 2, excepto cuando se indica otra cosa, y el análisis reológico se realizó como en el ejemplo 2.

Esfuerzo de fluidez: 5,75 Pa, G' @ 5,75 Pa: 363 Pa. En la Figura 14 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo).

Ejemplo 10: Celulosa alternativa

Se produjo la CMC como en el ejemplo 3 utilizando la fuente de celulosa y la receta de la Tabla 12.

Tabla 12: Receta alternativa de celulosa

(todos los pesos están en gramos)

Muestra	Fuente de celulosa	Peso de la celulosa (base seca)	Peso de IPA	Peso de H ₂ O	NaOH al 50 % (acuoso)	Peso de MCA al 80 % (acuosa)	Grado de sustitución
1	Avicel® pH-101NF (-90)	62,01	750	113,49	19,00	13,11	0,16
2	Solka® Floc (1)	61,23	750	114,27	19,00	13,11	0,19
3	CTMP (2)	54,5	750	121	19,00	13,11	0,22

(1) Solka Floc (grado 300 FCC) obtenida de Fiber Sales & Development Corp., Urbana, Ohio.

(2) CTMP blanqueada (Chemical Thermomechanical Pulp) Fluff obtenida de SCA Graphic Sundsvall AB, Timra, Sweden

La preparación de la suspensión de la muestra de Solka Floc (muestra 2) se realizó como en el Ejemplo 2. El procesado en el homogeneizador se llevó a cabo como en el Ejemplo 2, y el análisis reológico se realizó como en el Ejemplo 2.

Tabla 13: Reología

Muestra	Fuente de celulosa	Grado de sustitución de CMC	Esfuerzo de fluidez ¹ (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)
2	Solka Floc	0,19	22,4	141

¹A partir del ensayo de esfuerzo de fluidez/a partir del ensayo de barrido del esfuerzo.

En la Figura 15 se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos de la muestra 2.

Ejemplo 11: Microfibrilación de la CMC con mezclador por choques

Las muestras utilizadas fueron suspensiones al 0,5 %, 1,0 % y 1,5 % de CMC de bajo grado de sustitución preparadas como en el Ejemplo 3. Cada suspensión pesó un total de 100 gramos. No se utilizó Germaben® II biocida en las muestras procesadas con el mezclador por choques. Se prepararon las suspensiones pesando los componentes en recipientes de vidrio de cuatro onzas. Se taparon los recipientes y se sacudieron para humedecer y dispersar los sólidos de CMC.

	<u>Muestra nº 1 (0,5 %)</u>	<u>Muestra nº 2 (1,0 %)</u>	<u>Muestra nº 3 (1,5 %)</u>
CMC	0,50 gramos	1,0 gramos	1,5 gramos
Agua desionizada	99,5 gramos	99,0 gramos	98,5 gramos

Un mezclador por choques de Microfluidics Corporation Modelo M110 Series se lavó con agua desionizada antes de su uso. Se ajustó la presión al valor deseado para bombear el agua. Se utilizó el mezclador por choques de tal modo que el agua fue bombeada hasta que estuvo justo en el fondo del embudo de carga. Un baño de calentamiento utilizado para controlar la temperatura de la tubería del mezclador por choques se fijó a 50 °C.

Se sacudió de nuevo el recipiente de la muestra justo antes de cargar el embudo de la muestra. Se cargó la muestra en el embudo. En el embudo de la muestra había un agitador de hélice. Éste se puso en marcha para ayudar a mantener la CMC suspendida de modo homogéneo. Después del primer pase, no se necesitó el agitador. Se bombeó la muestra a través del microfluidificador y hasta un recipiente de recogida. Se despreció el material recogido inicialmente que contiene el resto de agua desionizada inicial. Se continuó después el proceso hasta que toda la muestra había sido procesada por 1 pase a través del equipo.

Se procesó el gel con 0,5 % de sólidos a 41 MPa (6000 psi) en 4 pases. Se procesó el gel con 1,0 % de sólidos en las mismas condiciones. Se procesó el gel con 1,5 % de sólidos a 41 MPa (6000 psi) sólo en 3 pases.

Tabla 14: Reología de la CMC microfibrilada con mezclador por choques

Muestra	Longitud de la celulosa	Grado de sustitución de la CMC	Esfuerzo de fluidez (Pa)	G' @ 5,75 Pa (Pa)	G' @ 25 °C/50 °C (Pa)
1	~400 µm (gel con 0,5 % de sólidos)	0,17	4,82	79,3	97/109
2	~400 µm (gel con 1,0 % de sólidos)	0,17	No analizado	270	222/242
3	~400 µm (gel con 1,5 % de sólidos)	0,17	No analizado	522	363/434

En las figuras 16 a 18, se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de las muestras 1 a 3.

Ejemplo 12: Carboximetilcelulosa microfibrilada modificada hidrofóbicamente (HMCMC)

Se cargaron alcohol *terc*-butílico (TBA, 750 g) y CMC 7H de Hercules (grado de sustitución de aproximadamente 0,7, 100 g) en una caldera de resina con camisa, con rociado de nitrógeno, equipada con un agitador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición para igualar la presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y un termopar. Se roció la mezcla con nitrógeno durante 1 hora a 25 °C. Se añadió lentamente NaOH acuoso (54 g de NaOH al 7,5 %) al reactor manteniendo la temperatura de la suspensión de la mezcla a aproximadamente 25 °C. Se enfrió la suspensión a aproximadamente 15 °C y se agitó durante 1 hora a aproximadamente 15 °C. Se añadió lentamente al reactor una solución al 50 % de cetil-glicidil-éter (40 g de solución) mediante el embudo de adición manteniendo la temperatura de la suspensión de reacción a aproximadamente 15 °C. Se calentó la suspensión de reacción a aproximadamente 80 °C y se mantuvo durante 3,25 horas. Se enfrió la suspensión de reacción hasta aproximadamente 50 °C y se añadieron 9 g de ácido nítrico al 70 %. Se enfrió la mezcla hasta aproximadamente 30 °C y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 1000 g de acetona al 85 % durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 1000 g de acetona al 100 % utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda final se secó en el secador de lecho fluido durante 35 minutos. (Secado por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales). El producto se trituró utilizando el molino Retsch con un tamiz de 1 mm. El contenido cetílico del producto resultante fue ≤ 0,03 % en peso.

La preparación de la suspensión, el procesado con el homogeneizador, y el análisis reológico se realizaron como se describe en el ejemplo 2. $G' @ 5,75 \text{ Pa}$: 319 Pa, Esfuerzo de fluidez: 14 Pa. En la Figura 19, se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo). Aunque el uso de la celulosa microfibrilar derivatizada modificada hidrofólicamente ha sido demostrado aquí por un ejemplo particular, para los fines de la presente invención una celulosa microfibrilar derivatizada puede ser modificada hidrofólicamente por grupos de carbono que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 carbonos.

Ejemplo 13: Hidroxiethylcelulosa (HEC) microfibrilada

Se cargaron pulpa de madera a sulfato, alcohol *terc*-butílico (TBA), acetona, isopropanol (IPA) y agua desionizada en un reactor Chemco con agitación rociado con nitrógeno (reactor de 1,4 litros (3 pintas), Chemco, Tulsa, OK). Se inertizó el reactor con nitrógeno y se ajustó la temperatura de la suspensión de reacción a 20 °C. Se añadió NaOH acuoso (NaOH al 50 %) al reactor y se agitó la mezcla durante 45 minutos a 20 °C. Se cargó óxido de etileno (EO) al reactor durante un período de aproximadamente 5 minutos, manteniendo la suspensión de reacción a 20 °C. Después de la adición de EO, se calentó la suspensión de reacción a 50 °C y se mantuvo a 50 °C con agitación durante aproximadamente 45 minutos. Se calentó entonces la suspensión de reacción a aproximadamente 90 °C y se mantuvo a 90 °C con agitación durante 30 minutos. Se enfrió la suspensión de reacción a aproximadamente 50 °C y se añadió ácido nítrico al 70 %. Se enfrió la suspensión de reacción por debajo de 30 °C y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda se suspendió en 600 g de acetona al 80 % durante 15 minutos utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo de vidrio sinterizado y una barrera de goma. Se repitió esto dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se suspendió en 600 g de acetona al 100 % agua utilizando un agitador accionado por aire y un recipiente de acero inoxidable conectado a tierra durante 15 minutos y después se filtró a vacío con aspiración con un embudo filtrante de vidrio sinterizado y una barrera de goma. La torta húmeda final se secó en el secador de lecho fluido durante 35 minutos (secado por aire durante 5 minutos, secado por calor a 50 °C durante 10 minutos, y secado por calor a 70 °C durante 20 minutos adicionales). El producto se trituró utilizando el molino Retsch con un tamiz de 1 mm.

Tabla 15: Recetas de HEC

(todos los pesos están en gramos)									
Muestra n°	Celulosa	TBA	IPA	Acetona	H ₂ O	NaOH al 50 %	EO	Ácido nítrico al 70 %	MS
1	46,0	517,8	8,6	7,9	63,5	13,0	16,1	14,6	0,7
2	49,77	517,8	8,6	7,9	59,73	12,7	10,6	14,6	0,8
3	49,77	517,8	8,6	7,9	59,73	13,0	19,5	14,6	1,3

La preparación de la suspensión y el procesado con el homogeneizador se realizaron como en el ejemplo 2, excepto que algunos pasos necesitaron ser procesados en gel.

Tabla 16: Reología de la HEC microfibrilada

Muestra	MS de HEC	Esfuerzo de fluidez (Pa)	$G' @ 5,75 \text{ Pa}$ (Pa)
1	0,7	1,66	43,6
2	0,8	3,65	10,3
3	1,3	2,98	2,96

En las figuras 20 a 22, se da una copia de los espectros mecánico-dinámicos (obtenidos por el ensayo de barrido del esfuerzo) de las muestras 1 a 3.

Ayudas de drenaje en la fabricación de papel: los siguientes ejemplos demuestran la eficacia del polisacárido microfibrilar derivatizado como una ayuda para mejorar el drenaje.

Las medidas de drenaje se realizaron en un analizador Canadian Standard Freeness (CSF), utilizando una pulpa kraft blanqueada consistente en 70 % de madera dura y 30 % de madera blanda. Todos los ensayos de velocidad de drenado (freeness) se realizaron en agua dura con un pH de 7,95-8,05, alcalinidad de 50 ppm (como carbonato de calcio), y dureza de 100 ppm (como carbonato de calcio) utilizando el método TAPPI T 227 om-92. Se utilizó una consistencia de la pulpa de 0,3 %. Los valores más altos de CSF indican mejor (más rápido) drenaje.

Los siguientes resultados se obtuvieron utilizando la CMC microfibrilada preparada para gel preparada en el ejemplo 7, que tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,17 grupos de carga por unidad de glucosa anhidra. Todas las cantidades se calcularon como porcentaje de aditivos (base seca) con respecto a la pulpa.

Ejemplo 14: CMC preparada para gel, material de muestra solo

Material de CMC preparado para gel % (basado en la pulpa)	CSF
0	210
0,025	274
0,050	285
0,100	315
0,200	317

5 **Ejemplo 15: CMC preparada para gel, material de muestra y Reten® 1232 de Hercules (R-1232)**

% Material preparado para gel (basado en pulpa)	VALORES CSF	
	0,1 % R-1232	0,2 % R-1232
0	380	462
0,1	485	591
0,2	526	608
0,4	587	637
0,6	572	671

Ejemplo 16: CMC preparada para gel, material de muestra y resina Kymene® 557H de Hercules (K-557H)

Se empleó una relación constante 2:1 de K-557H al material. (Kymene es una marca registrada de Hercules Incorporated). Se utilizaron dos pulpas de partida diferentes, una con una drenabilidad (freeness) relativamente alta, y otra con una drenabilidad relativamente baja.

% Material preparado para gel (basado en pulpa)	% K-557H	Pulpa 1 CSF	Pulpa 2 CSF
0	0	184	413
0,1	0,2	281	531
0,2	0,4	321	565
0,4	0,8	382	574

10 **Ejemplo 17: Material de CMC preparado para gel y resina Kymene 450 de Hercules (K-450)**

Se empleó una relación constante 2:1 de K-450 al material de muestra. Se utilizaron dos pulpas de partida diferentes, una con una drenabilidad (freeness) relativamente alta, y otra con una drenabilidad relativamente baja.

% Material preparado para gel (basado en pulpa)	% K-450	Pulpa 1 CSF	Pulpa 2 CSF
0	0	184	413
0,1	0,2	285	536
0,2	0,4	335	546
0,4	0,8	357	562

Como con la CMC ordinaria, el material de muestra extiende la actividad de resistencia húmeda y seca de aditivos tales como resina Kymene 557H o Kymene 450 de Hercules. De este modo una ventaja del uso del material de muestra es la provisión de una ayuda combinada de resistencia húmeda/resistencia seca/drenaje/retención.

15

Uso en composiciones de encolado de papel: los siguientes ejemplos se refieren al uso de CMC II preparada como en el ejemplo 3 que tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,15 en conexión con composiciones utilizadas en el encolado de papel.

Ejemplo 18

5 Se utilizó un vaso de 600 ml para reunir 66,0 gramos del dímero de ceteno Precis® 787 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware; Precis es una marca registrada de Hercules Incorporated), 1,5 g of CMC II (preparada como en el ejemplo 3, grado de sustitución aproximadamente 0,15), y 232,5 gramos de agua desionizada. Se dispersó la premezcla agitando durante dos minutos utilizando un mezclador de alto cizallamiento de rotor-estator Tekmar Ultra-turax SD45 (Tekmar Company, Cincinnati, Ohio) a una potencia de 50. Se vertió
10 después rápidamente esta premezcla en la cámara de alimentación del mezclador por choques. Con la agitación mecánica a aproximadamente 250 RPM, se pasó la premezcla por el mezclador por choques con su presión fijada a 34 MPa (5000 psi). Se recogió la emulsión y se realizó un segundo pase. Se recogió el producto del segundo pase en un recipiente limpio, se añadió una barra de agitación, se tapó el recipiente, y después se enfrió en un baño de agua de 5 a 15 °C.

15 **Ejemplo 19**

De la misma manera que en el Ejemplo 18, utilizando 66,0 g del dímero de ceteno Precis, 1,5 g del material de muestra, 66,0 g de solución de sulfato de aluminio (18 H₂O) al 50 % en agua, y 166,5 g de agua desionizada.

Ejemplo 20

20 De la misma manera que en el Ejemplo 18, utilizando 66,0 g del dímero de ceteno Precis; 1,5 g del material de muestra; 132,0 g de solución que contiene sulfato de aluminio (18 H₂O) al 25 % (en peso), agua desionizada, y suficiente alcalinidad para llevar el pH a 4,0; y 100,5 g de agua desionizada.

Ejemplo 21

25 De la misma manera que en el Ejemplo 18, utilizando 66,0 g del dímero de ceteno Precis; 1,5 g de una solución al 2 % de CMC 7 M (grado de sustitución 0,7) (Hercules Incorporated, Wilmington DE) en agua desionizada; y 132,0 g de una solución que contiene sulfato de aluminio (18 H₂O) al 25 % (en peso), agua desionizada, y suficiente alcalinidad para llevar el pH a 4,0; y 27,0 g de agua desionizada.

Ejemplo 22

30 3,0 g de CMC II (preparada como en el ejemplo 3, grado de sustitución aproximadamente 0,15) en 465 g de agua desionizada durante 5 minutos utilizando el mezclador de alto cizallamiento a una potencia de 50, después se realizaron tres pases por el mezclador para choques a 34 MPa (5000 psi). Como en el Ejemplo 18, se reunieron 66,0 g del dímero de ceteno Precis con 234,0 g del material de muestra en gel con agua desionizada, se agitó utilizando el mezclador de alto cizallamiento a una potencia de 50, después se realizaron dos pases por el mezclador para choques a 34 MPa (5000 psi) y se enfrió.

Ejemplo 23

35 Se dispersaron 4,0 g de CMC II (preparada como en el ejemplo 3, grado de sustitución aproximadamente 0,15) en 400 g de agua desionizada durante 5 minutos utilizando el mezclador de alto cizallamiento a una potencia de 50, después se realizaron tres pases por el Microfluidificador a 34 MPa (5000 psi) para dar un gel.

40 En un recipiente de boca ancha de 240 ml (8 onzas), se reunieron 176,0 gramos del dímero de ceteno Precis 787 y 224,0 gramos de agua desionizada. La premezcla se rompió en el mezclador de alto cizallamiento durante 5 minutos a una potencia de 50, después se vertió rápidamente en la cámara de alimentación del mezclador para choques. Con agitación mecánica a aproximadamente 250 RPM, se pasó la premezcla dos veces por el mezclador para choques fijado a 34 MPa (5000 psi).

Se reunieron 150,0 g del gel preparado antes con 150,0 g de emulsión al 44 % del dímero de ceteno Precis, y se agitaron durante 5 minutos utilizando el mezclador de alto cizallamiento a una potencia de 50.

45 **Ejemplo 24**

50 En un recipiente de boca ancha de 240 ml (8 onzas), se reunieron 66,0 gramos del dímero de ceteno Precis 787, 1,5 g de material desecado por intercambio de disolvente, pre-roto, como se prepara en el Ejemplo 7 (grado de sustitución de aproximadamente 0,16), y 232,5 gramos de agua desionizada. Se rompió la premezcla en el mezclador de alto cizallamiento durante 5 minutos a una potencia de 50, después se vertió rápidamente en la cámara de alimentación del mezclador para choques. Con agitación mecánica a aproximadamente 250 RPM (revoluciones por minuto), se pasó la premezcla por el mezclador para choques a 24 MPa (5000 psi). Se recogió la

ES 2 396 596 T3

emulsión y se realizó un segundo pase. Se recogió el producto del segundo pase en un recipiente limpio, se añadió una barra de agitación, y se tapó el recipiente y se enfrió en un baño de agua de 5 a 15 °C.

Las páginas que siguen presentan resultados de ensayo para emulsiones de muestra utilizando el método estándar TAPPI T560:

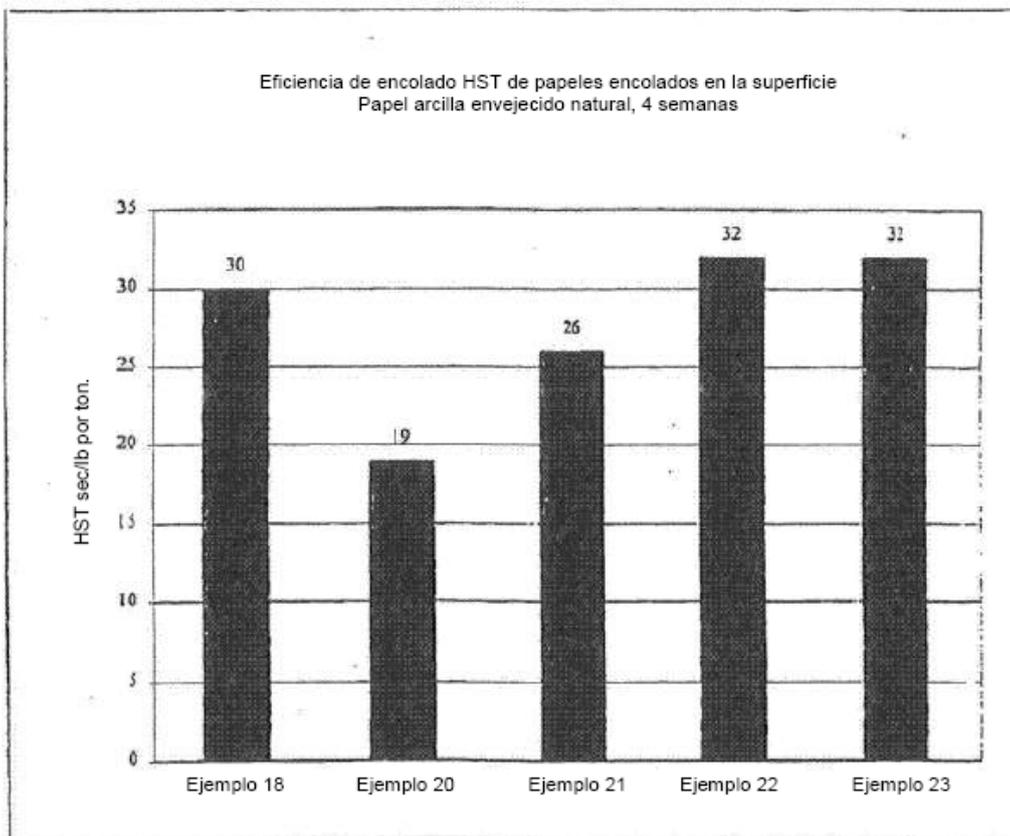
Tabla 17: Encolado de superficie de las emulsiones de encolado del Ejemplo 18 al Ejemplo 24
(el peso de la formulación está en gramos)

Ejemplo n°					(Pre-cizallamiento)		
	18	19 ¹	20	21	(gel MF)	(gel MF)	(preparado para gel)
Precis 787	66,00	66,00	66,00	66,00	22	23 ¹	24
CMC microfibrilada	1,50	1,50	1,50		66,00	66,00	66,00
Alumbre al 50 %		66,00			1,50	1,50	1,50
Alumbre al 25 % pH 4,0			132,00	132,00			
CMC al 2 % 7 M				75,00			
Agua desionizada	232,50	166,50	100,50	27,00	232,50	232,50	232,50
Total	300,0	300,0	300,0	300,0	300,0	300,0	300,0
Cizallamiento en rotor-estator	2 min.@ 50	5 min.@ 50					
Cizallamiento en mezclador de choques	2X @ 34 MPa (5 kpsi)		2X @ 34 MPa (5 kpsi)				
Cizallamiento de gel en rotor-estator					5 min.@ 50	5 min.@ 50	
Cizallamiento de gel en mezclador de choques					3X @ 34 MPa (5 kpsi)	3X @ 34 MPa (5 kpsi)	

¹Los ejemplos 19 y 23 dieron emulsiones que se rompieron durante la noche y que no fueron adecuadas para el encolado de superficie al día siguiente. El fallo del Ejemplo 19 es probablemente debido al bajo pH que resulta de la presencia del alumbre al 50 %, y se puede corregir aumentando el pH del alumbre. Sin querer limitarse a una teoría particular, es sabido que el aluminio puede presentarse en una forma polimérica, y puede formar así un co-acervato, a pH más alto. En general, el pH del alumbre, de poli-cloruro de aluminio, o de otras sales de aluminio debería estar preferiblemente tan cerca como sea posible del pKa de la celulosa microfibrilar derivatizada. Por lo tanto, en el Ejemplo 18 la adición de solución de alumbre al 50 % de bajo pH dio una emulsión con pobre estabilidad, mientras que recetas similares en los Ejemplos 18 y 20, preparadas sin alumbre o con alumbre cuyo pH había sido subido hasta pH 4,0, dieron buenas emulsiones. En el Ejemplo 23, añadiendo el gel microfibrilado sin cizallamiento en un segundo mezclador de choques como en el Ejemplo 22 dio una emulsión que no fue estable durante la noche, y que por lo tanto no pudo ser ensayada para encolado al día siguiente

5 Las emulsiones de los Ejemplos 18, 20, 21, 23, y 24 se ensayaron entonces en composiciones de encolado, y los resultados se muestran en la Carta 1. El procedimiento utilizado para obtener estos datos fue como sigue: todas las muestras se prepararon con 5 % (en peso) de almidón D-150 (Grain Processing Corp., Muscatine, IA). Cinco piezas de papel y una hoja de muestra húmeda para cada prueba se presionaron para encolar utilizando una prensa encoladora de impacto húmedo. Cada hoja se presionó para secar con un secador de tambor a 104 ± 3 °C (220 ± 5 °F) durante 20 segundos. El peso de la hoja de muestra húmeda se determinó antes y después de la prensa encoladora para dar el porcentaje de muestra húmeda. Se realizó el ensayo de encolado de Hercules (Hercules Size Testing (HST)) en cada hoja de papel (5 por prueba) utilizando el procedimiento TAPPI T560.

Carta 1



10

Ejemplos 25-27

15 Se preparó una serie de emulsiones utilizando el agente de encolado Aquapel® 364 en lugar del dímero ceteno Precis, con las formulaciones presentadas en la Tabla 18. En cada caso se sometió la muestra a ultrasonidos en un Branson 350 Ultrasonicator a una potencia de 6. Las muestras de papel fino se prepararon en una máquina continua tipo Fourdrinier, utilizando las emulsiones y el encolado ensayado después de 100 horas de envejecimiento natural utilizando un ensayo estándar HST de resistencia de la tinta (Método TAPPI T-530) utilizando una tinta con 1 % de ácido fórmico. La Carta 2 presenta los resultados de encolado HST, que demuestran que las muestras son al menos tan buenas o mejores que tres controles comerciales que utilizan el agente de encolado de papel Hercon®.

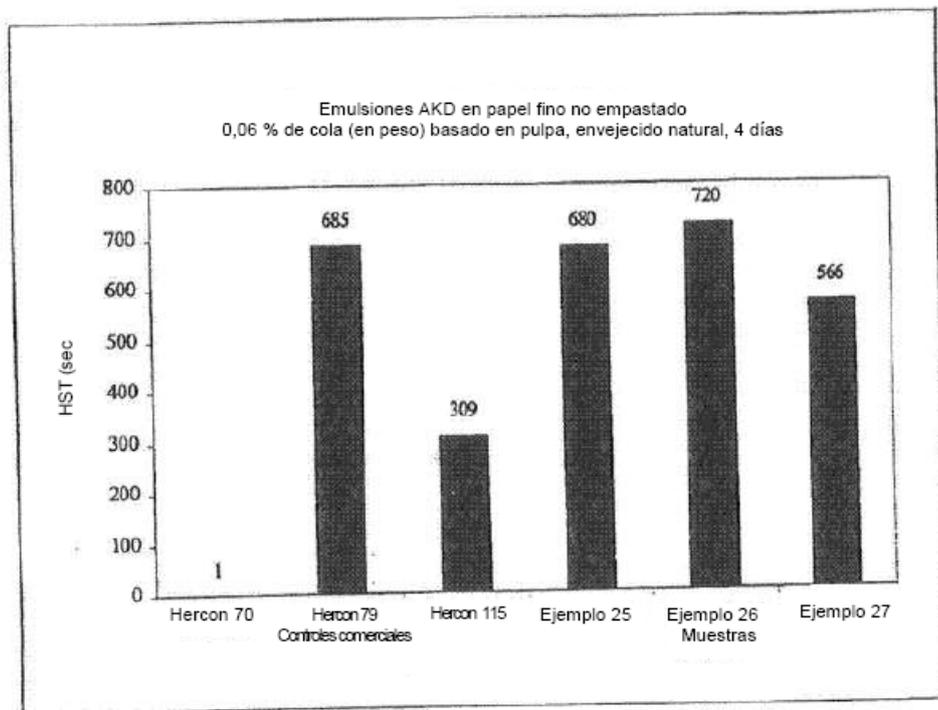
Tabla 18

	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Aquapel 364 (1)	10	10	10
Carragenano al 2 % (2)	50		
CMC II (preparada en el Ejemplo 3, grado de sustitución aproximadamente 0,15)		1	
Ambergum® CMC al 2 % (3)			50

	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Alumbre pH 4	20	20	20
Reten® 203 al 20 % (4)	5	5	5
AMA 415 biocida	0,02	0,02	0,02
Agua	14,98	63,98	14,98

(1) Agente de encolado dímero ceteno Aquapel 364 - Hercules Incorporated
 (2) Carragenano - GenuGel® Carragenano Tipo LC-5, Hercules Incorporated
 (3) Ambergum - Tipo 99-3021, Hercules Incorporated
 (4) Reten 203 –Resina catiónica, Hercules Incorporated (Ambergum, Aquapel, Hercon, Genugel, y Reten son marcas registradas de Hercules Incorporated)

Carta 2



Preparación de papel

5 El papel utilizado en los ejemplos de encolado se preparó a pH 7 a partir de una mezcla de 75:25 de pulpa de madera dura y pulpa de madera blanda molida hasta una drenabilidad estándar, *Canadian standard freeness*, de 525 y formada en hojas que tienen un peso base de 65,1 g/m². Los agentes de encolado Hercon 70, Hercon 79, y Hercon 115 se añadieron todos al 0,06 %, basado en la pulpa (correspondiente a 1,2 libras por tonelada). Se utilizó agua de laboratorio, que tiene una dureza de 50 ppm, una alcalinidad de 25 ppm, y un pH de 8,1-8,4.

10 Composiciones para uso en alimentos y en el cuidado personal: los siguientes ejemplos se refieren al uso de polisacáridos microfibrilares derivatizadas en productos alimenticios y de cuidado personal.

Ejemplo 28: uso como sustituyente de la grasa, viscosificante, en aplicaciones alimentarias

Ingredientes (% en peso)	Sistema modelo de mayonesa libre de grasa		
	1	2	3
CMC microfibrilada preparada para gel	0,8		
CMC microfibrilada		0,8	
agua	76,2	76,2	77,0

Ingredientes (% en peso)	Sistema modelo de mayonesa libre de grasa		
	1	2	3
almidón (Pureflo)*	4,0	4,0	4,0
maltodextrina	10,0	10,0	10,0
sal	2,0	2,0	2,0
vinagre (12 % de ácido acético)	4,0	4,0	4,0
yema de huevo	3,0	3,0	3,0
viscosidad (cps)	42000	45000	6000

*comercializado por National Starch and Chemical Co.

5 Procedimiento 1: Se dispersó la CMC microfibrilada preparada para gel, preparada en el ejemplo 7 anterior (grado de sustitución aproximadamente 0,16) en agua con agitación. Se añadieron almidón y maltodextrina con agitación. Se calentó la mezcla a 80°-90 °C seguido por enfriamiento a 15°-20 °C. Se añadieron entonces la yema de huevo y el vinagre. Se mezcló después el producto por medio de un molino coloidal. Esta mezcla consiste en un pase a través del molino coloidal Greerco modelo W250V-B (Greerco Corp., Hudson, NH) con un rotor y estator de emulsión con un espacio fijado a 25,4 µm (0,001 pulgadas). La textura de este producto se evalúa entonces después de 24 horas.

10 Procedimiento 2: a un gel de CMC microfibrilada al 1 % preparada como en el ejemplo 3 anterior (grado de sustitución aproximadamente 0,16) se añadió el resto del agua. Se añadieron entonces almidón y maltodextrina con agitación. Se calentó la mezcla a 80°-90 °C seguido por enfriamiento a 15°-20 °C. Se añadieron la yema de huevo y después el vinagre. Se mezcló después el producto por medio de un molino coloidal. La textura de este producto se evalúa entonces después de 24 horas.

15 Procedimiento 3: Se añadieron almidón y maltodextrina a agua con agitación. Se calentó la mezcla a 80°-90 °C seguido por enfriamiento a 15°-20 °C. Se añadieron la yema de huevo y después el vinagre. Se mezcló después el producto por medio de un molino coloidal. La textura de este producto se evalúa entonces después de 24 horas.

Evaluación: se midió la viscosidad con un Brookfield (Modelo DV-II+), 20 °C, helipath, 5 rpm husillo C, programa S93.

20 El aspecto del producto que contiene o CMC microfibrilada preparada para gel o CMC microfibrilada es el de un gel que mantiene su forma durante un período de tiempo cuando se corta y no se produce sinéresis. Cuando se levanta una porción del producto con una cuchara o con una espátula, no parece tener fibrosidad ni ser excesivamente pegajoso; la textura se describe como corta. Hay características texturales subjetivas similares a la de los aliños a cucharadas y las mayonesas bajos en grasa.

Ejemplo 29: uso en productos para el cuidado personal

Loción hidratante

Fase	Ingrediente	% en peso
A	Agua desionizada	81,85
	Hidroxietilcelulosa modificada hidrófoba (Natrosol® Plus 330, Hercules Incorporated)	0,24
	Glicerina	2,00
	Ácido etilendiaminotetraacético, sal de sodio	0,05
B	Petrolato	5,00
	Aceite mineral	3,00
	Estearato de glicerol	2,00
	Benzoato de isoestearilo	2,00
	Parafina	2,00
	Dimeticona	0,50

ES 2 396 596 T3

Fase	Ingrediente	% en peso
	CMC microfibrilar preparada para gel como en el ejemplo 7 (grado de sustitución aproximadamente 0,16)	0,36
C	Germaben® II (conservante)	1,00

5 Procedimiento: se reunieron los ingredientes de la parte A, se mezclaron hasta que se disolvió el polímero soluble en agua, y se calentaron a 60-65 °C. Se reunieron todos los ingredientes de la parte B excepto la CMC microfibrilar, y se calentaron a 60-65 °C hasta homogeneidad. Se dispersó entonces la CMC microfibrilar preparada para gel en la parte B, y se añadió la parte B a la parte A con agitación vigorosa, que se continuó hasta que la mezcla fue suave y homogénea. Se enfrió entonces a 30 °C, y se añadió la parte C.

Propiedades

pH	5,7
Viscosidad* (cP) a 25 °C	16.600
Aspecto	Emulsión blanca-lechosa
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

*Se midió la viscosidad del complejo en régimen viscoelástico lineal con un reómetro Bohlin de esfuerzo controlado.

Este ejemplo demuestra la capacidad del material CMC preparado para gel para estabilizar una emulsión de aceite en agua, que desempeña un papel típicamente realizado por los sistemas que forman redes de tensioactivos/cotensioactivos.

10

Crema de noche

Fase	Ingrediente	% en peso
A	Agua desionizada	78,3
	Glicerina	2,00
	Germaben® II (conservante)	0,50
	Hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente (Natrosol® Plus 330, Hercules Incorporated)	0,72
B	Aceite de aguacate	4,00
	Isoestearato de isoestearilo	4,00
	Estearato de octilo	3,00
	Miristato de isopropilo	3,00
	Isoestearato de propilenglicol	4,00
	CMC microfibrilar preparada para gel como en el ejemplo 7 (grado de sustitución aproximadamente 0,16)	0,48

Procedimiento: se reunieron los ingredientes de la parte A, se mezclaron hasta que se disolvió el polímero soluble en agua. Se reunieron entonces los ingredientes de la parte B, y se añadió la parte B a la parte A con agitación vigorosa, que se continuó hasta que la mezcla fue suave y homogénea.

Propiedades

pH	6,0
Viscosidad* (cP) a 25 °C	30.200
Aspecto	Emulsión blanca-lechosa
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

*Se midió la viscosidad del complejo en régimen viscoelástico lineal con el reómetro Bohlin.

Este ejemplo demuestra la capacidad del material CMC preparado para gel para estabilizar una emulsión de aceite en agua, que desempeña un papel típicamente realizado por los sistemas que forman redes de tensioactivos/cotensioactivos. La CMC preparada para gel se procesa también a temperatura ambiente, mientras que los sistemas típicos de tensioactivos/cotensioactivos requieren calor.

5

Crema anti-edad con alfa-hidroxiácidos

Fase	Ingrediente	% en peso
A	Agua desionizada	71,9
	Glicerina	5,4
B	Alcohol cetílico	3,2
	Estearato de glicerilo y estearato de PEG-100 (Arlacel 165, ICI)	4,8
	Ácido esteárico	1,6
	Palmitato de isopropilo	4,8
	Aceite mineral y alcohol de lanolina (Amerchol L-101, Amerchol)	4,8
	Dimeticona	1,6
	CMC microfibrilar preparada para gel como en el ejemplo 7 (grado de sustitución aproximadamente 0,16)	0,6
C	Ácido láctico (88 %)	0,3
	Germaben® II (conservante)	1,0

10

(Como se usa aquí, "anti-edad" se refiere a la categoría de lociones y cremas epidérmicas destinadas a contribuir a un aspecto más joven del usuario, tal como la reducción o eliminación de las arrugas). Procedimiento: se reunieron los ingredientes de la parte A, y se calentaron a 75 °C. Se reunieron después los ingredientes de la parte B excepto la CMC microfibrilar preparada para gel, y se calentaron a 75 °C hasta homogeneidad. Se dispersó entonces la CMC microfibrilar preparada para gel en la parte B. Seguidamente se añadió la parte B a la parte A hasta que la mezcla fue suave y homogénea. Se enfrió entonces la mezcla a 40 °C, y se añadió la parte C. Se formuló esta composición a pH 3,5-4,0, y se estabilizó con CMC microfibrilar en lugar de con las mezclas típicas de xantano, arcilla.

Propiedades

pH	3,7
Viscosidad* (cP) a 25 °C	932.000
Aspecto	Crema consistente blanca brillante
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

*Se midió la viscosidad del complejo en régimen viscoelástico lineal con el reómetro Bohlin.

15

Este ejemplo demuestra la capacidad del material CMC preparado para gel para estabilizar una emulsión de aceite en agua a pH bajo.

Crema de protección solar orgánica con alto SPF

Fase	Ingrediente	% en peso
A	Agua desionizada	63,9
B	Alcohol cetearílico y fosfato de cetearilo (Crodafos CES, Croda)	6,6
C	Benzofenona-3	5,0
	Metoxicinamato de octilo	7,5

Fase	Ingrediente	% en peso
	Salicilato de octilo	5,0
C	Antranilato de mentilo	5,0
	Estearato de octilo	5,0
D	CMC microfibrilar preparada para gel como en el ejemplo 7 (grado de sustitución aproximadamente 0,16)	0,3
E	NaOH, 18 %	0,6
F	Butilhidroxitolueno	0,1
	Germaben® II (conservante)	1,0

Procedimiento: se reunieron los ingredientes de la parte A y parte B, y se calentaron a 70 °C. Se añadió entonces la parte C por separado, mezclando después de la adición de cada ingrediente de la parte C. Se añadió entonces la parte D con agitación vigorosa, que se continuó hasta que la mezcla fue suave y homogénea. Se añadió entonces la parte E, se enfrió la mezcla a 45 °C, y se añadió la parte F.

5 Propiedades

pH	5,9
Viscosidad* (cP) a 25 °C	613.000
Aspecto	Crema ligera, casi blanca
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

*Se midió la viscosidad del complejo en régimen viscoelástico lineal con un reómetro Bohlin.

Este ejemplo demuestra el uso de la CMC microfibrilada con filtros solares orgánicos.

Formulación de una loción de protección solar con base de TiO₂

Fase	Ingrediente	% en peso
A	Agua desionizada	67,2
	Ácido etilendiaminotetraacético, sal de disodio	0,1
	Propilenglicol	5,0
B	Benzoato del alquilo C ₁₂₋₁₅	3,0
B	Estearato de butilo	3,0
	Miristato de miristilo	4,0
	Oleato de sorbitán	0,1
	CMC microfibrilar preparada para gel como en el ejemplo 7 (grado de sustitución aproximadamente 0,16)	0,6
C	Germaben® II (conservante)	1,0
D	Dióxido de titanio	6,0
	Palmitato de octilo	9,0
	Decaoleato de poliglicerilo-10	1,0

10 Procedimiento: se reunieron los ingredientes de la parte A y se calentaron a 50 °C. Se reunieron todos los ingredientes de la parte B excepto la CMC microfibrilar, y se calentaron a 60-65 °C hasta homogeneidad. Se dispersó entonces la CMC microfibrilar en la parte B, que se añadió después a la parte A con agitación vigorosa, y se continuó la agitación hasta que la mezcla fue suave y homogénea. Se reunieron los ingredientes de la parte D y se mezclaron bien. Se añadió la parte C a la emulsión AB; y después con agitación moderada, se añadió lentamente la parte D a la emulsión y se enfrió a 30 °C.

ES 2 396 596 T3

Propiedades

pH	7,1
Viscosidad* (cP) a 25 °C	33.900
Aspecto	Gel de emulsión blanca, brillante
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

*Se midió la viscosidad del complejo en régimen viscoelástico lineal con un reómetro Bohlin.
Este ejemplo demuestra el uso de la CMC microfibrilada con filtros solares inorgánicos.

REIVINDICACIONES

1. Una celulosa microfibrilar derivatizada, que se ha derivatizado para comprender sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática,
- en la que dicha funcionalidad electrostática comprende una carga aniónica,
- 5 en la que dicha celulosa microfibrilar derivatizada se deriva de (1) pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas, producidas mediante procesos de fabricación de pulpa al sulfito, de pulpa kraft, o de pulpa kraft prehidrolizada; o (2) linters (fibras cortas) de algodón purificado,
- en la que el grado de sustitución está entre 0,02 y 0,5, y
- 10 en la que la celulosa microfibrilar derivatizada se caracteriza por formar un gel en agua en al menos un punto del intervalo de concentración de 0,05 % a 0,99 % en agua.
2. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 1, que comprende al menos una de hidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, carboximetilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa modificada hidrofóbicamente, hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, hidroxipropilcelulosa modificada hidrofóbicamente, etilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, carboximetilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, hidroxipropilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, metilcelulosa modificada hidrofóbicamente, metilhidroxipropilcelulosa modificada hidrofóbicamente, metilhidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente, carboximetilmetilcelulosa modificada hidrofóbicamente, nitrocelulosa, acetato de celulosa, sulfato de celulosa, vinilsulfato de celulosa, fosfato de celulosa, y fosfonato de celulosa.
- 15 3. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 1, que comprende además un disolvente, donde dicha celulosa microfibrilar derivatizada es insoluble en dicho disolvente.
4. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 3, donde dicho disolvente es agua, alcohol, o aceite.
5. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 4, donde dicho disolvente es agua.
6. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 1, en la que el grado de sustitución que representan los sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática en la forma de carga aniónica es al menos 0,02.
- 25 7. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 1, en la que dicha carga aniónica es proporcionada por grupos carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfonato, o fosfato, o combinaciones de los mismos.
8. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 1, en la que dicha funcionalidad electrostática es proporcionada tanto por carga aniónica como por carga catiónica.
- 30 9. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 5, en la que dicha celulosa microfibrilar derivatizada comprende sustituyentes que proporcionan una funcionalidad estérica.
10. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 9, que tiene una sustitución molar inferior a 3,0.
11. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 10, en la que dicha sustitución molar está entre 0,5 y 3,0.
- 35 12. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 9, en la que dichos sustituyentes comprenden al menos uno de los grupos hidroxietilo; grupos hidroxipropilo; grupos metilo; grupos etilo; grupos alquilo, alquenilo o alquinilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tienen de 4 a 30 carbonos; hidrocarburos arilo, arilalquilo, arilalquenilo, cíclicos, y heterocíclicos que tienen de 4 a 30 carbonos; o combinaciones de los mismos.
13. La celulosa microfibrilar derivatizada de la reivindicación 1, que comprende carboximetilcelulosa.
- 40 14. Una composición comestible que comprende la celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
15. La composición comestible de la reivindicación 14, en la forma de una mayonesa baja en grasa, de grasa reducida o libre de grasa.
16. La composición comestible de la reivindicación 14, en la forma de aliño de ensaladas.
- 45 17. La composición comestible de la reivindicación 14, que comprende además un ingrediente farmacéuticamente activo.
18. Una composición no comestible que comprende la celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

19. La composición no comestible de la reivindicación 18, en la forma de un producto para el cuidado de las heridas.
20. La composición no comestible de la reivindicación 19, en la que dicho producto para el cuidado de las heridas es un apósito para heridas.
- 5 21. La composición no comestible de la reivindicación 19, en la que dicho producto para el cuidado de las heridas es un anillo de ostomía.
22. La composición no comestible de la reivindicación 18, en la forma de una loción o crema para el cuidado de la piel.
23. La composición no comestible de la reivindicación 18, en la forma de una loción o crema protectora del sol.
- 10 24. La composición no comestible de la reivindicación 18, en la forma de una composición para el cuidado de la boca.
25. La composición no comestible de la reivindicación 24, en la que dicho producto para el cuidado de la boca es una pasta de dientes.
26. La composición no comestible de la reivindicación 18, que comprende además un fertilizante, herbicida, fungicida o pesticida.
- 15 27. La composición no comestible de la reivindicación 18, en la forma de un fluido de perforaciones.
28. Una composición de papel que comprende celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 13.
29. La composición de papel de la reivindicación 28, en la que dicha celulosa microfibrilar derivatizada es carboximetilcelulosa microfibrilar.
- 20 30. Un método para producir celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, comprendiendo dicho método al menos una de las siguientes etapas:
- a) una etapa de derivatización para tratar una celulosa microfibrilar para obtener una celulosa microfibrilar derivatizada;
- 25 b) una etapa de microfibrilación para tratar una celulosa no microfibrilar derivatizada para obtener una celulosa microfibrilar derivatizada; o
- c) microfibrilar y derivatizar una celulosa no microfibrilar simultáneamente,
- donde dicha celulosa microfibrilar derivatizada se derivatiza para comprender los sustituyentes que proporcionan funcionalidad electrostática, donde además dicha funcionalidad electrostática es proporcionada por una carga aniónica.
- 30 31. El método de la reivindicación 30, que comprende las etapas de:
- a) derivatizar la celulosa con ácido monocloroacético o una de sus sales en condiciones alcalinas para producir carboximetilcelulosa;
- b) suspender la carboximetilcelulosa en agua para formar una suspensión; y
- c) homogeneizar dicha suspensión para producir carboximetilcelulosa microfibrilada.
- 35 32. El método de la reivindicación 30, en el que dicha etapa de microfibrilación comprende aplicar energía a dicha celulosa en condiciones suficientes para producir celulosa microfibrilar.
33. El método de la reivindicación 32, que comprende además tratar con enzimas dicha celulosa no microfibrilar antes de dicha etapa de microfibrilación.
- 40 34. El método de la reivindicación 32, que comprende aplicar al menos una operación entre homogeneización, bombeo, mezclado, calentamiento, explosión de vapor, ciclo de presurización-despresurización, impacto, trituración, ultrasonidos, explosión de microondas, y molienda de dicha celulosa no microfibrilar.
35. La celulosa microfibrilar derivatizada producida por el método de la reivindicación 30.
- 45 36. Un método para modificar las propiedades reológicas de una composición, comprendiendo dicho método la etapa de incorporar a dicha composición, la celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

37. El método de la reivindicación 36, en el que dicha composición es una composición alimentaria, farmacéutica, nutracéutica, para el cuidado personal, de fibras, de papel, de pinturas, de revestimiento, o de construcción.

5 38. Un método para mejorar las propiedades físicas y/o mecánicas de una composición de revestimiento incorporando a dicha composición de revestimiento, una cantidad efectiva de una celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

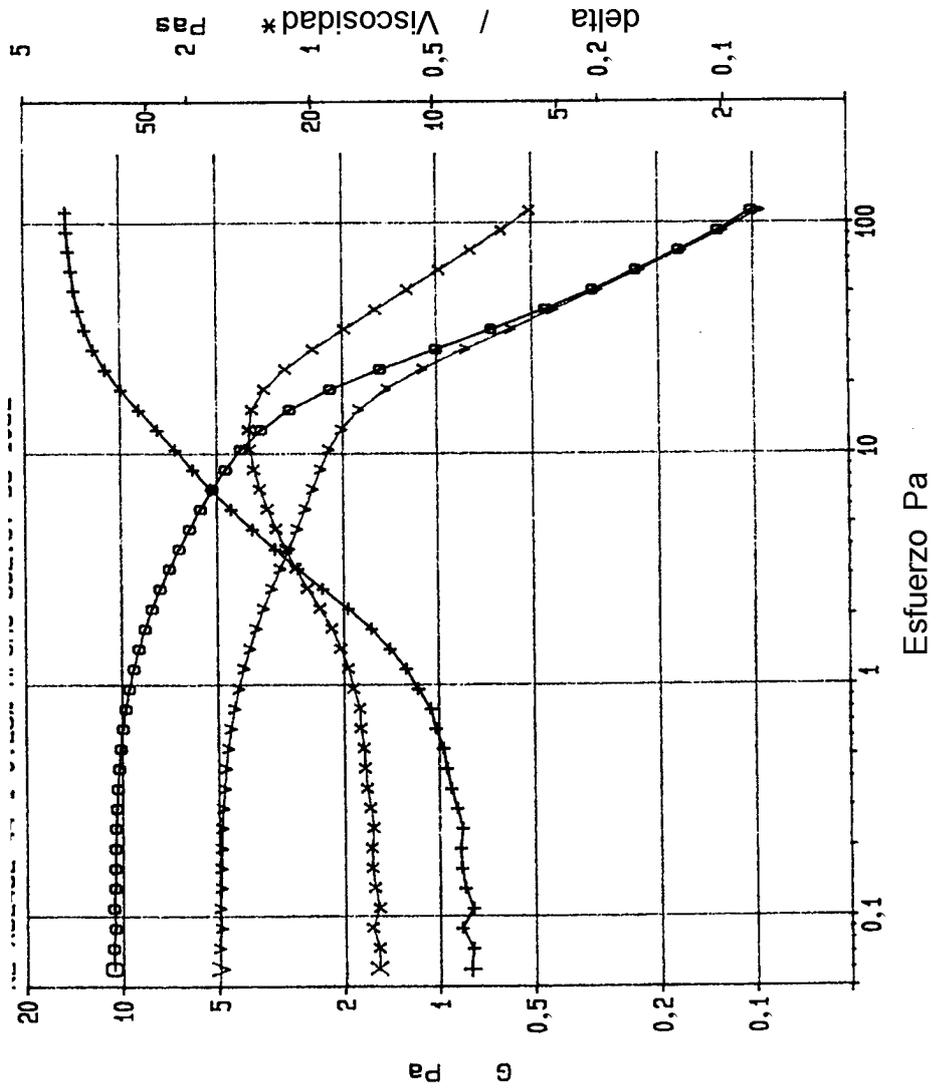
10 39. Un método para mejorar al menos una de las propiedades de encolado, resistencia, control de la escala, drenaje, eliminación de agua, retención, clarificación, formación, adsorción, formación de película, formación de membrana, y formación de complejos con polielectrolitos durante la fabricación de papel, comprendiendo dicho método la etapa de utilizar una celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 13 durante dicha fabricación.

40. Un método para mejorar la estabilidad de un sistema de emulsión, dispersión o espuma, comprendiendo dicho método la etapa de incluir en el sistema una celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15 41. Un sistema que comprende una emulsión, dispersión o espuma, que contiene una celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

42. Un complejo polielectrolítico que comprende una celulosa microfibrilar derivatizada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1



o-o G'
 x-x G''
 + + delta
 v-v Viscosidad *

PP 40, 1 mm

F 1.0 Hz

No of M 1
 MI 5 s

T 24.8 - 25.1 C

Figura 2

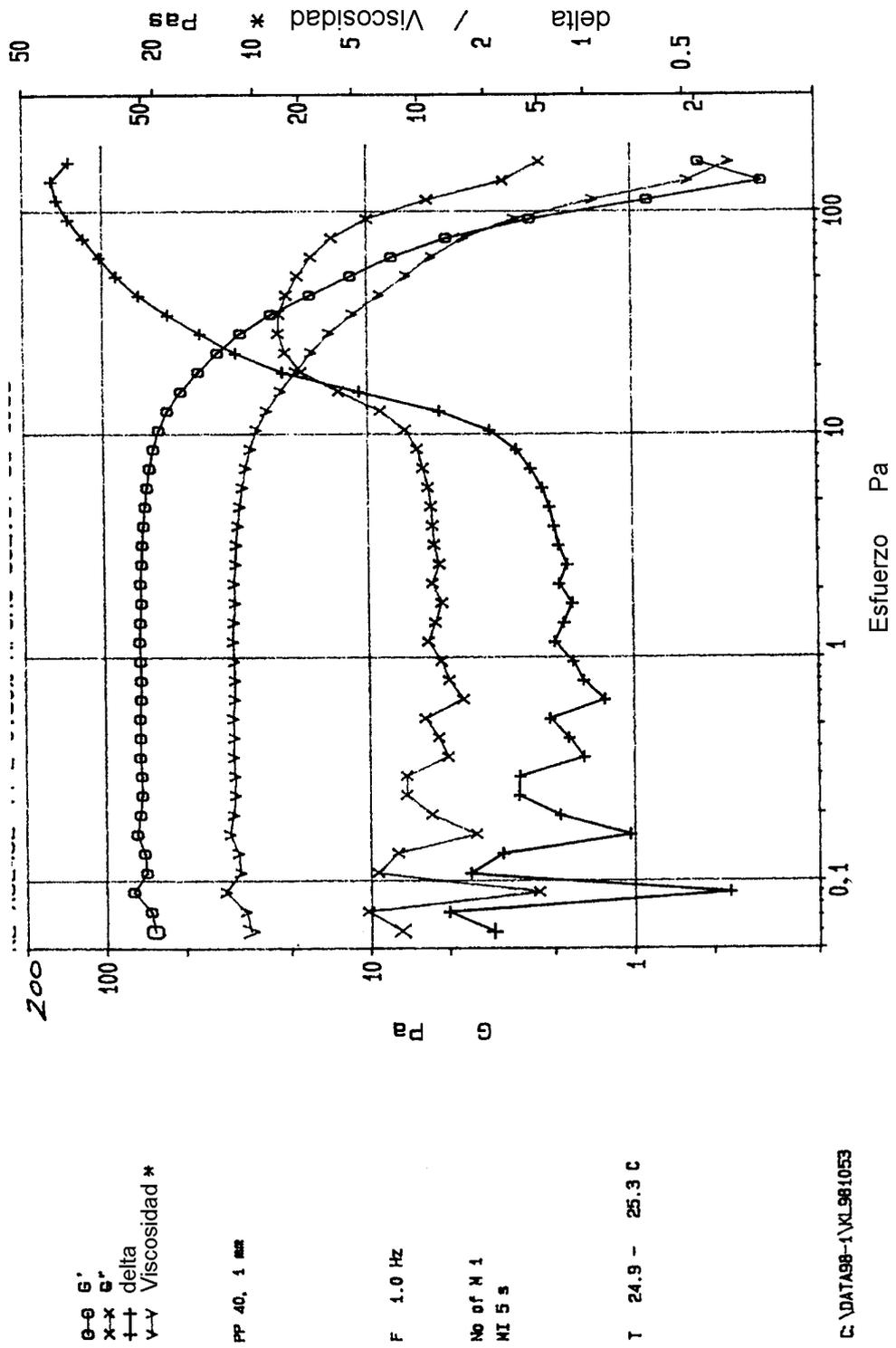


Figura 3

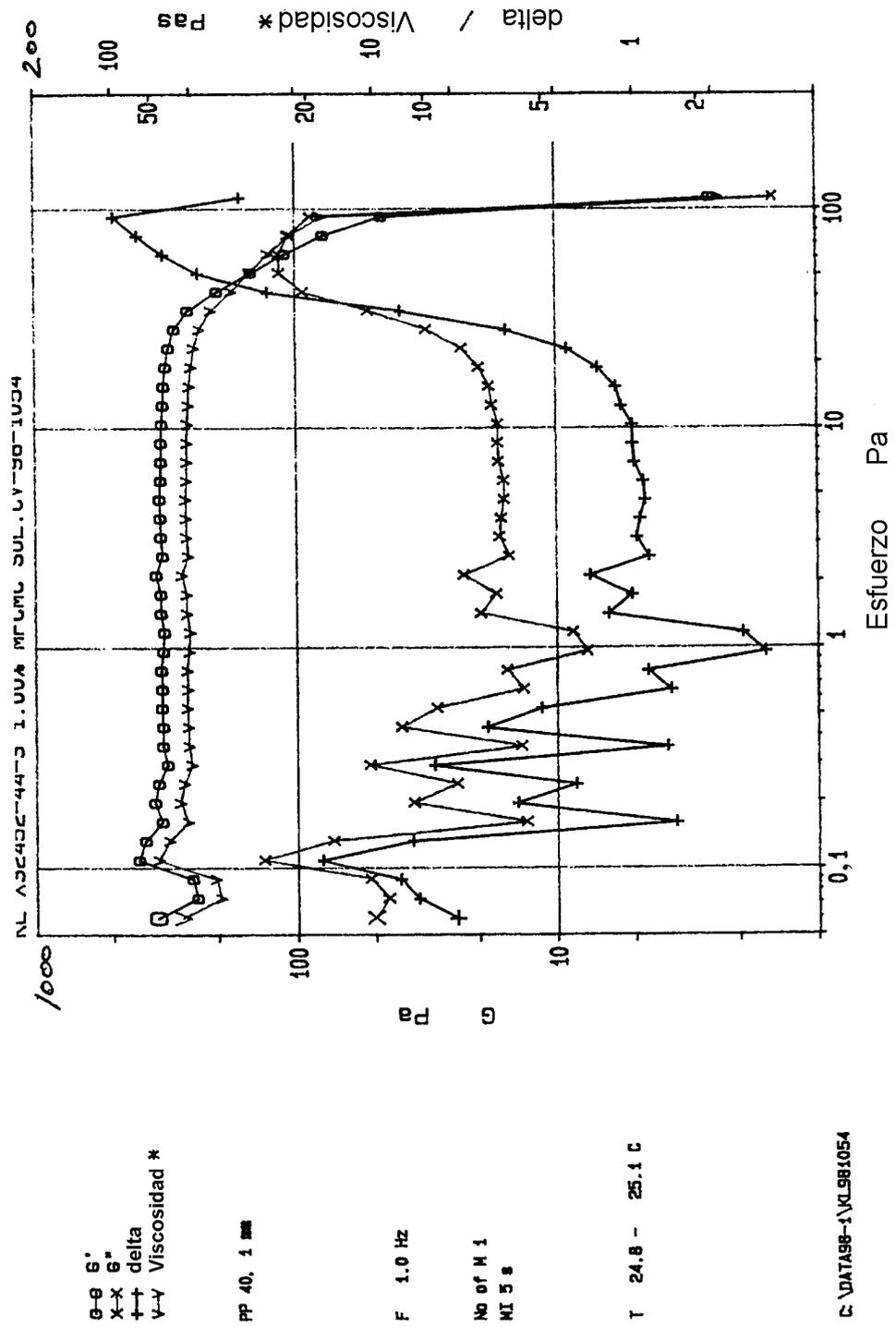


Figura 4

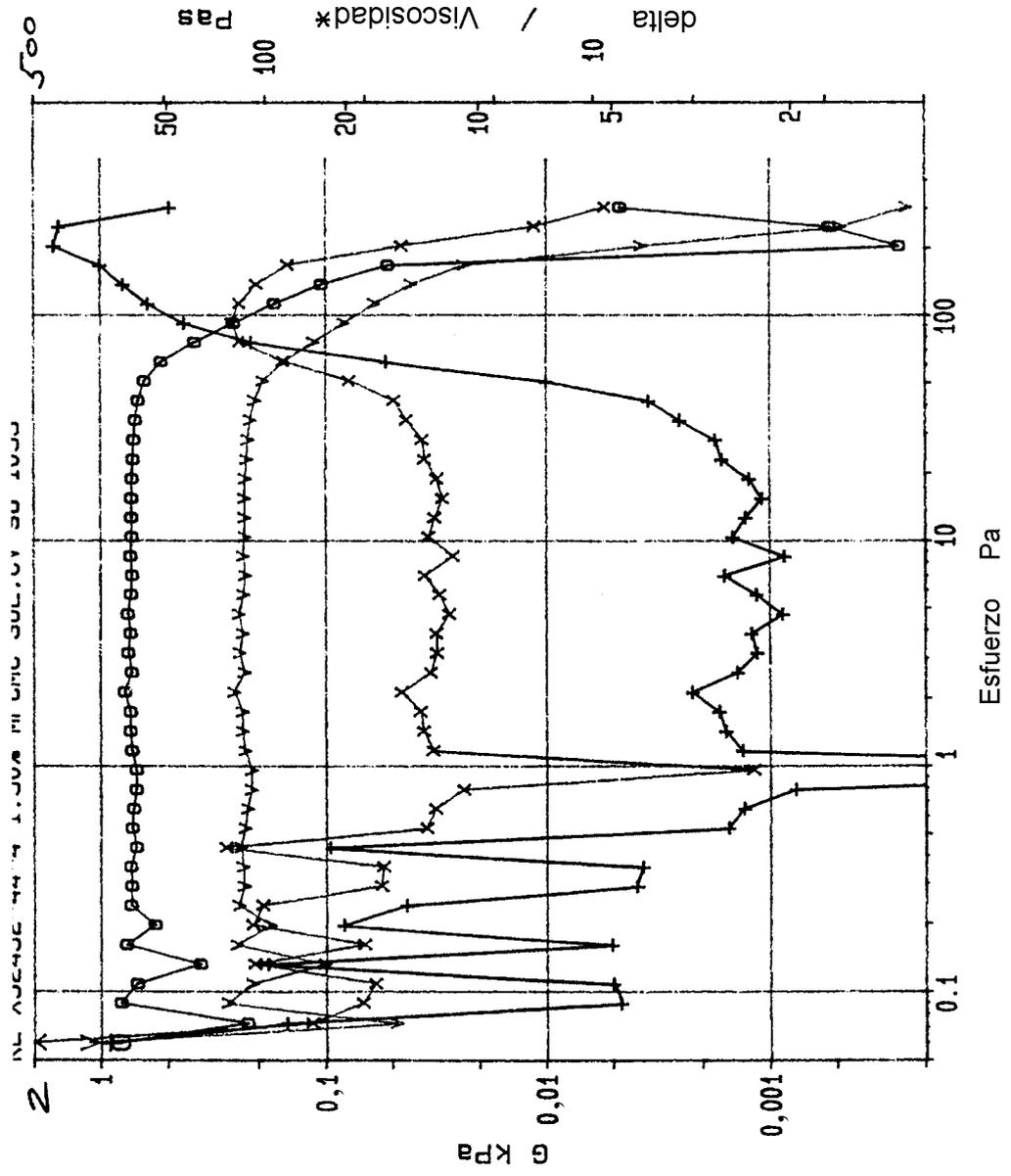


Figura 5

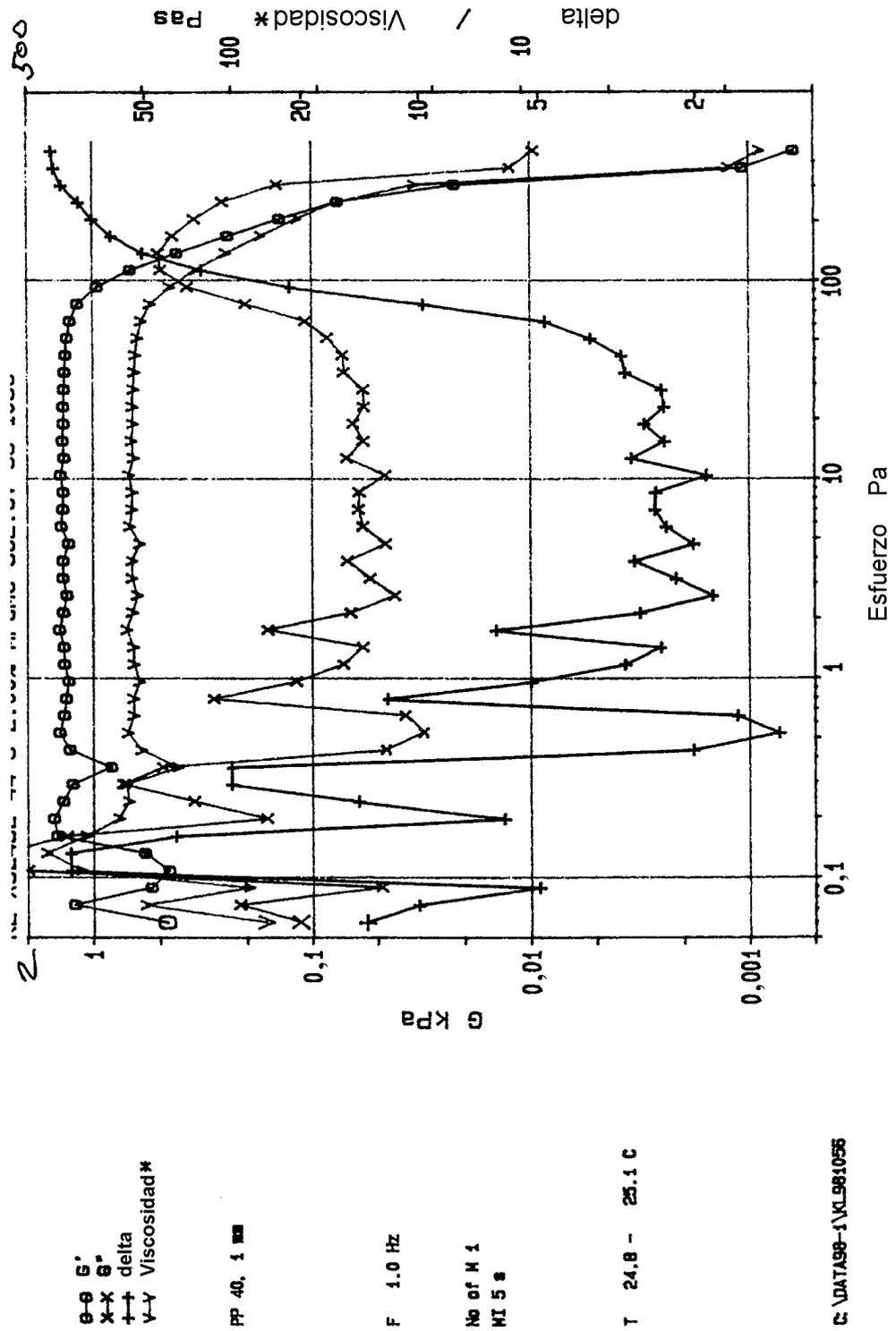
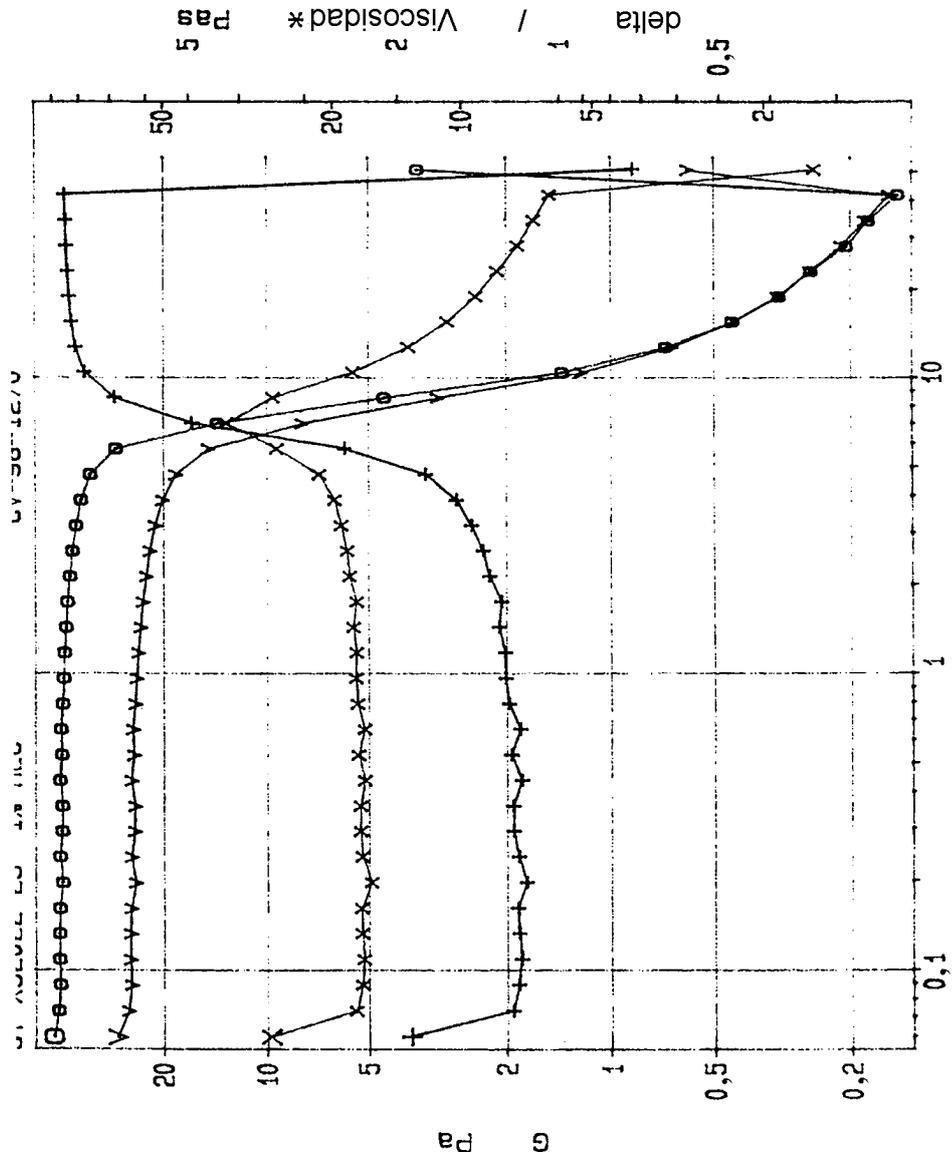


FIGURA V



○-○ G'
 ×-× G''
 +--+ delta
 v-v Viscosidad*

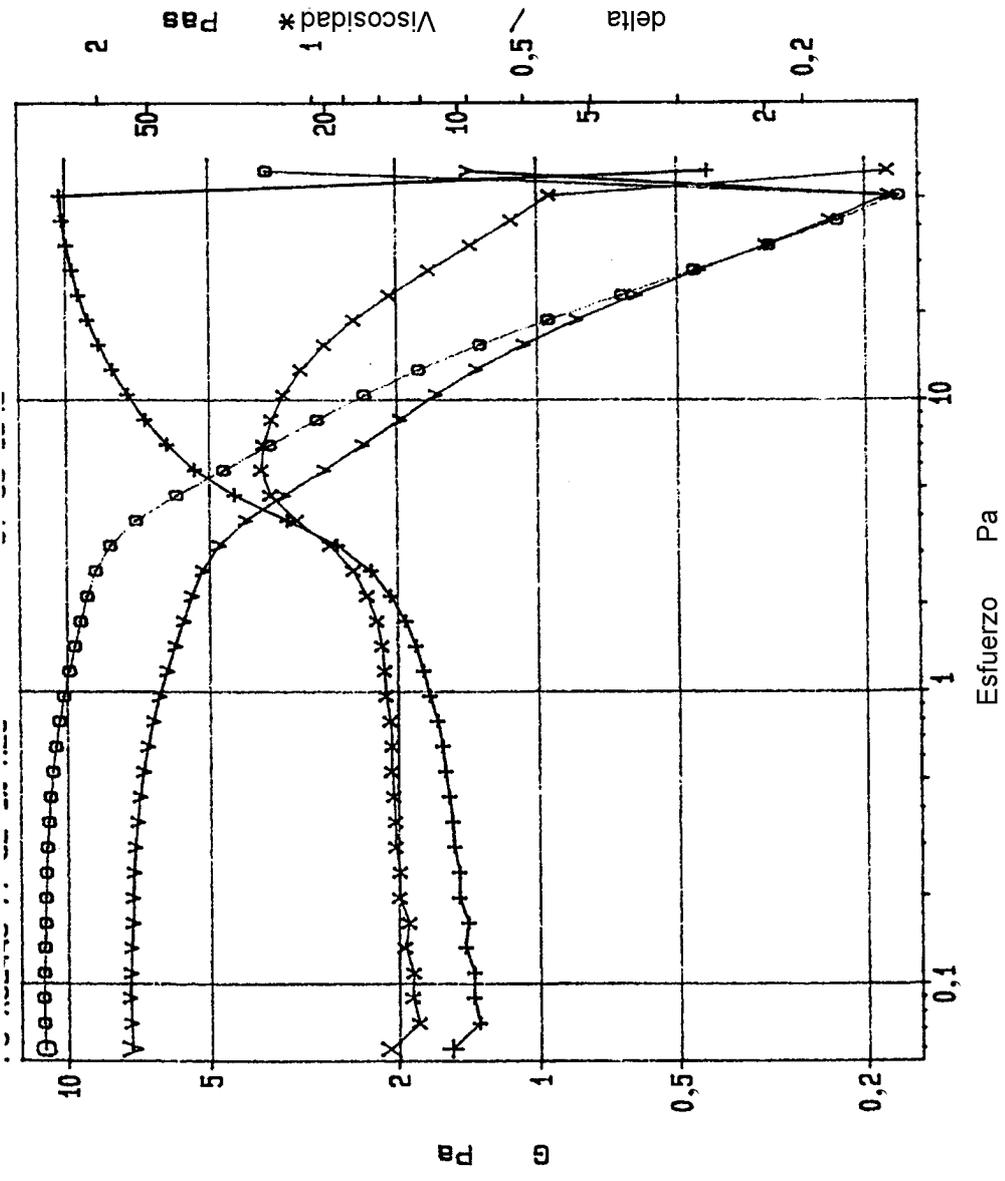
PP 40, 1 mm

F 1.0 Hz

No of M 1
 MI 5 B

T 24.9 -- 25.1 C

Figura 7



○-○ G'
 ×-× G''
 +-+ delta
 v-v Viscosidad*

PP 40, 1 mm

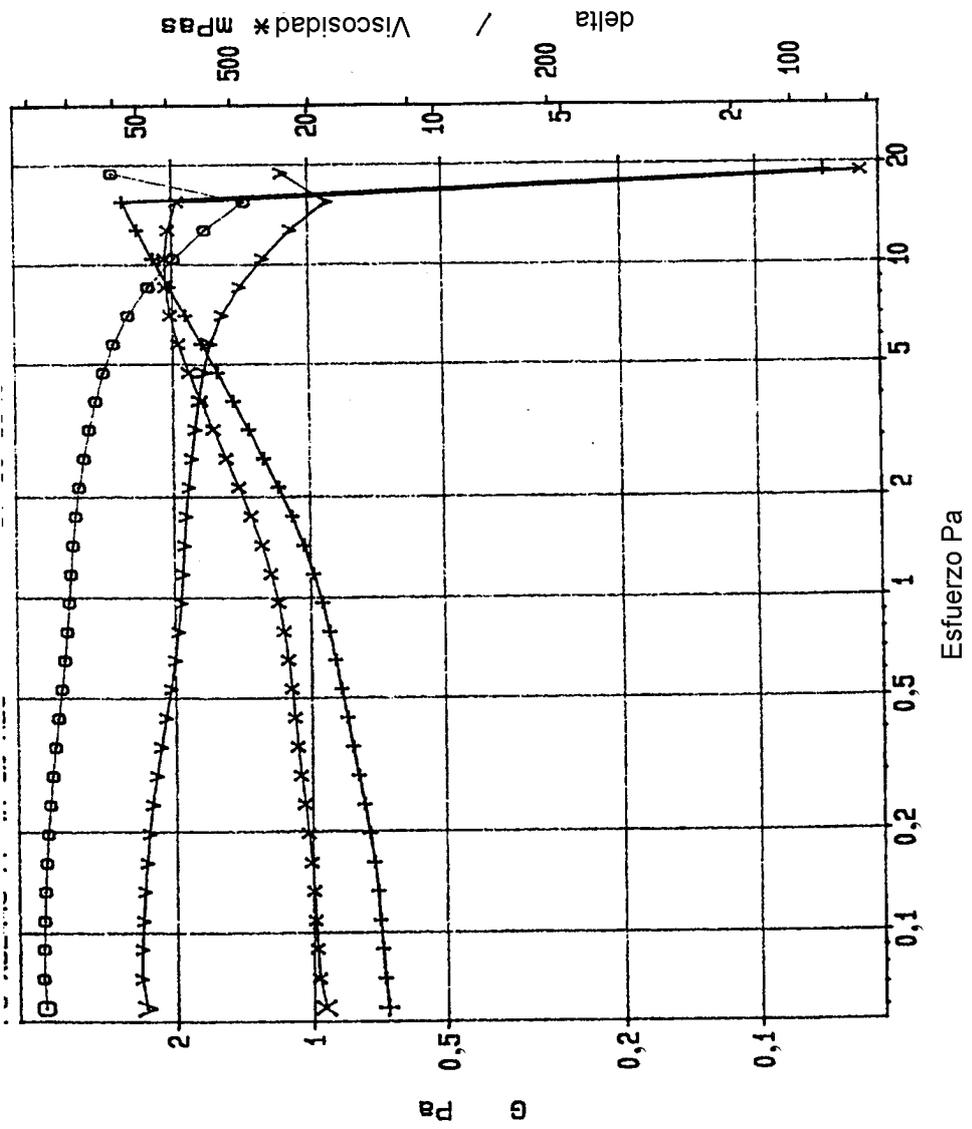
F 1.0 Hz

No of H 1
 MI 5 g

T 25.0 - 25.0 C

C:\DATA98-1\PC981345

Figura 8



○-○ G'
 X-X G''
 +-+ delta
 V-V Viscosidad/*

PP 40, 1 mm

F 1.0 Hz

No of M 1
 MI 5 s

T 25.0 - 25.1 C

C:\DATA98-1\PC981349

Figura 9

