

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 323**

51 Int. Cl.:

C08L 1/10 (2006.01)

C08B 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2009 PCT/DK2009/050340**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO2010069330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09801147 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2379636**

54 Título: **Recubrimiento de superficies hidroxiladas por injerto en fase gaseosa**

30 Prioridad:

16.12.2008 DK 200801816

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

16.06.2017

73 Titular/es:

**CARLSBERG A/S (100.0%)
Carlsberg Forskningscenter Gamle Carlsberg Vej
10
1799 Copenhagen V , DK**

72 Inventor/es:

**MELDAL, MORTEN;
RENIL, MANAT y
VESBORG, STEEN**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 617 323 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

Recubrimiento de superficies hidroxiladas por injerto en fase gaseosa

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo del recubrimiento superficies hidroxiladas por injerto en fase gaseosa. El material para recubrimiento puede ser un material orgánico o inorgánico. El material adecuado especialmente para recubrimiento de superficie es un material polimérico orgánico o inorgánico, en particular, el procedimiento es
10 adecuado para recubrir polímeros biodegradables preferentemente preparados a partir de fibras naturales, por ejemplo, fibra que contiene celulosa. La invención describe un proceso para recubrimiento de superficie de los materiales con compuestos de grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo por injerto en fase gaseosa.

Antecedentes de invención

15 Los envases basados en productos de papel se usan ampliamente en todo el mundo. La resistencia de los productos de papel que no repelen el agua o que no son impermeables al agua depende de la humedad del ambiente. Un aumento en la humedad relativa del 50% al 80% reduce la resistencia medida como capacidad de carga de las cajas de papel hechas de un producto de papel que no repele el agua en aproximadamente el 90%.

20 Los envases o envolturas impermeables al agua se usan generalmente para líquidos y no líquidos envasados que se venden en gran número en todo el mundo; sin embargo, el material de envasado a menudo es difícil de desechar de una forma sostenible.

25 Los materiales de envasado a base de celulosa se han usado para almacenar líquidos, en particular líquidos no carbonatados. Así, el uso de TetraPak es un enfoque práctico para usar cartones a base de celulosa con el fin de almacenar líquidos. En estos materiales, las fibras de la pulpa de papel están recubiertas con un material resistente al agua, pero las fibras de la pulpa de papel no están ancladas de forma covalente ni reticuladas químicamente dado que el injerto normalmente se realiza en disolvente orgánico y es un proceso caro en ausencia de la presente
30 invención.

Los materiales de envasado a base de celulosa así como los productos de papel usados como envases impermeables al agua pueden producirse a partir de productos con superficie tratada con compuestos en un proceso que incluye disolventes líquidos. Los materiales actuales se producen por impregnación de láminas de cartón
35 convencionales con diferentes productos de cera y películas de recubrimiento adhesivas.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere al campo de recubrimiento de superficies hidroxiladas por injerto en fase gaseosa.
40 La invención describe un proceso para el recubrimiento de superficie de los materiales con compuestos de grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo por injerto en fase gaseosa. El material para recubrir puede ser materiales orgánicos o inorgánicos. Especialmente, la presente invención se refiere a la producción de materiales poliméricos con recubrimiento de superficie por injerto en fase gaseosa. El procedimiento puede usarse cuando se producen materiales poliméricos, en particular el procedimiento es adecuado para la producción de polímeros biodegradables
45 preparados al menos en parte a partir de fibras naturales. Los monómeros pueden injertarse mediante el uso del injerto en fase gaseosa antes de conectar estos monómeros en polímeros. Además los polímeros pueden ser el material sometido al recubrimiento de superficie por injerto en fase gaseosa tal como se describe en la presente memoria descriptiva. El procedimiento puede usarse también para la derivatización de otras superficies hidroxiladas de granulados o fibras inorgánicas tales como geles de sílice, fibras o partículas de vidrio y otras fibras hidroxiladas
50 tales como viscosa o lignina. El material polimérico para recubrir mediante la técnica de injerto en fase gaseosa puede ser fibras de celulosa que pueden ser fibras purificadas o materiales de partida que contienen fibras de celulosa tales como las fibras producidas por molturación de la paja en la agricultura.

La invención se basa en el hallazgo de que puede establecerse una mejora en el contacto y una reacción rápida con
55 alto grado de conversión entre un reactivo en baja concentración en fase gaseosa en comparación con el obtenido en solución con consumo mínimo de reactivos y disolventes. La reacción en fase gaseosa hace el proceso excepcionalmente sencillo, de bajo coste y esencialmente libre de productos de desecho. Además, la técnica de la fase gaseosa puede aprovechar la compresibilidad de los gases para llegar a cavidades ocultas en el material de fibra vegetal que no son fáciles de alcanzar en solución donde la tensión superficial tiene un papel dominante.

5 Cuando se emplean fibras de celulosa en la derivatización en fase gaseosa de los materiales poliméricos obtenidos por el uso del producto de la invención en reacciones de polimerización son útiles como sustitutos para muchos materiales plásticos convencionales en numerosas aplicaciones. Entre ellas se incluyen recipientes para líquidos o envases para otros productos que requieren un envase impermeable al agua. También incluyen envases secundarios tales como cajas de mercancías dado que el material reforzado con fibra obtenido de las fibras producidas mediante la técnica de injerto en fase gaseosa es excepcionalmente resistente. Los materiales poliméricos son útiles también para la producción de productos basados en pulpa de madera tales como papel, cartón y cartón comprimido especialmente pueden producirse productos de papel impermeables al agua a partir de materiales poliméricos con tratamiento de superficie.

Además, pueden producirse materiales de construcción, muebles y en general elementos de plástico moldeado tales como interiores para la industria de automóviles a partir del producto de la presente invención.

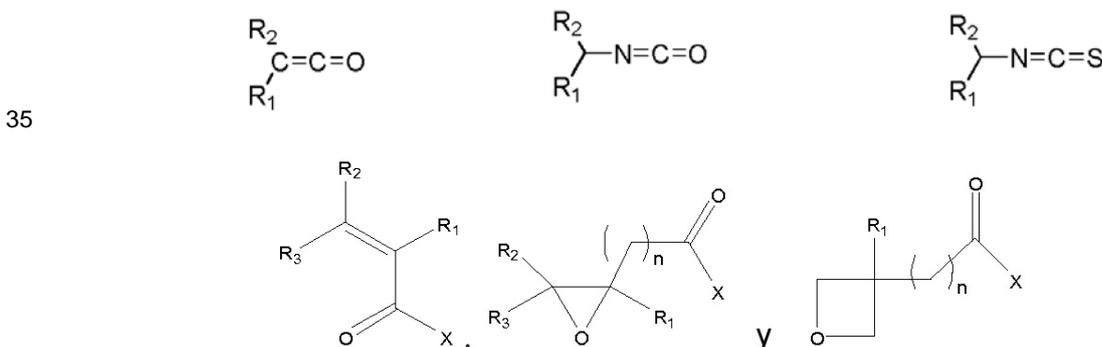
15 Los materiales poliméricos producidos a partir de los productos recubiertos en superficie tal como se describe en la presente memoria descriptiva son excepcionalmente resistentes y útiles para varios fines que incluyen recipientes para líquidos e incluso para líquidos carbonatados. Los materiales poliméricos son útiles también para la producción de papel, cartón y cartón comprimido especialmente pueden producirse productos de papel impermeables al agua a partir de materiales poliméricos recubiertos en superficie mediante el injerto en fase gaseosa.

20 Existe la necesidad de materiales poliméricos a base de celulosa nuevos y mejorados, en particular materiales duraderos, que puedan desecharse de una forma sostenible. Debido a la naturaleza celulósica del material a base de fibras naturales el producto de polimerización puede degradarse por contacto con el terreno durante un periodo de 18 meses a 2 años.

25 En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para recubrir superficies hidroxiladas de un material con al menos un reactivo de acilación para proporcionar ésteres en la superficie, donde dicho procedimiento comprende las etapas de

30 a) suministro de un material que consiste en una fibra vegetal en forma de un polvo,

b) suministro de al menos un reactivo seleccionado de entre una acilación seleccionada de entre el grupo de compuestos de la fórmula



donde X se selecciona de entre el grupo que consiste en

- 40 - un halógeno,
 - OTf,
 - OMs,
 - Anhídrido carbónico mezclado,
 - Anhídrido mezclado,
 45 - imidazolio

donde $R_{1(ac)}$, $R_{2(ac)}$ y $R_{3(ac)}$ se seleccionan de entre H, grupos arilo, alquilo y alquenilo con un peso molecular de menos de 150; y $n = 0-3$,

c) puesta en contacto de dicho material de fibra vegetal con al menos uno de dichos reactivos de acilación, donde dicho reactivo se mantiene en fase gaseosa, y

5 d) obtención de un material que en la superficie comprende restos unidos en -O de forma covalente que comprende un grupo acilo.

En el texto, los grupos R_1 , R_2 y R_3 se describen como $R_{1(aci)}$, $R_{2(aci)}$ y $R_{3(aci)}$; $R_{1(alc)}$, $R_{2(alc)}$ y $R_{3(alc)}$ y $R_{1(sil)}$, $R_{2(sil)}$ y $R_{3(sil)}$. Se describen así tanto si los grupos R_1 , R_2 y R_3 forman parte de reactivos de acilación (aci), reactivos de alquilación (alc) o reactivos de sililación (sil).

$R_{1(aci)}$, $R_{2(aci)}$ y $R_{3(aci)}$ se seleccionan de entre H, grupos arilo, alquilo y alquenilo inferiores. Preferentemente, estos grupos son grupos C_{1-6} , más preferentemente los grupos son grupos C_{1-3} .

15 $R_{1(alc)}$, $R_{2(alc)}$ y $R_{3(alc)}$ se seleccionan de entre H, grupos alquilo, arilo, fluoroalquilo y alquenilo. Preferentemente, estos grupos son grupos C_{1-6} , más preferentemente los grupos son grupos C_{1-3} .

$R_{1(sil)}$, $R_{2(sil)}$ y $R_{3(sil)}$ se seleccionan de entre H, grupos fenilo, alquilo y alquenilo. Preferentemente, estos grupos son grupos C_{1-6} , más preferentemente los grupos son grupos C_{1-3} .

20 En general, con respecto a los grupos R_1 , R_2 y R_3 de los reactivos de acilación (aci), reactivos de alquilación (alc) o reactivos de sililación (sil), los grupos arilo pueden seleccionarse de entre el grupo de fenilo, bencilo, tolilo, o-xililo. Los grupos alquilo pueden seleccionarse de entre el grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo. Los grupos alquenilo pueden seleccionarse de entre el grupo de vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, 2-etilhexenilo, 2-propil-2-butenilo y 4-(2-metil-3-butenilo)-pentenilo. El fluoroalquilo puede ser cualquiera de los grupos alquilo mencionados anteriormente donde uno o más hidrógenos han sido sustituidos por flúor.

En una realización preferida, el halógeno del reactivo de acilación se selecciona de entre el grupo de F, Cl, Br.

30 OTf es triflato y se conoce más formalmente como trifluorometanosulfonato (trifluorometilsulfonilo), y es un grupo funcional con la fórmula $CF_3SO_3^-$. El triflato también se conoce como Otf.

OMs es Metilsulfonilo, que es un grupo funcional con la fórmula $CH_3SO_2^-$. También se conoce como mesilo.

35 En una realización preferida adicional, el halógeno del reactivo de alquilación se selecciona de entre el grupo de Cl, Br, I.

En otra realización preferida, el halógeno del reactivo de sililación se selecciona de entre el grupo de Cl, Br, I.

40 Los grupos alquilo, arilo, fluoroalquilo y alquenilo inferiores de R_4 son preferentemente grupos C_{1-6} , más preferentemente son grupos C_{1-3} .

45 El material puede ser inorgánico u orgánico tal como se describe adicionalmente en otra parte en la presente memoria descriptiva.

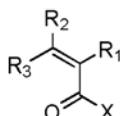
50 La invención también se refiere a un material, preferentemente con una superficie hidroxilada, cubierto, por ejemplo, con recubrimiento de superficie con al menos un grupo acilo, al menos un grupo sililo y/o al menos un grupo alquilo, y donde el grupo acilo, el grupo sililo y/o el grupo alquilo están injertados en la superficie del material por un proceso en el que los reactivos están en fase gaseosa.

55 Resulta interesante que la presente invención proporcione especialmente un procedimiento para el recubrimiento de superficie de fibras, por ejemplo, fibras de celulosa para su anclaje en redes de polímeros formadas por polimerizaciones de radicales o polimerizaciones de apertura de anillos catalizadas por aniones o cationes, que proporciona materiales duraderos útiles para muchos fines como se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva. El procedimiento se basa en el injerto de agentes de acilación, agentes de sililación y/o agentes de alquilación en la superficie de partículas o fibras hidroxiladas, por ejemplo, fibras de celulosa, fibras de vidrio o lignina en un proceso donde los reactivos están en fase gaseosa y son movilizadas por gas portador caliente.

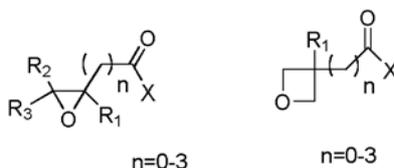
Una realización preferida de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de fibra vegetal que comprende fibras de celulosa modificadas de forma covalente en hidroxilos de superficie con al menos un reactivo de acilación para proporcionar ésteres, en la superficie de la fibra, donde dicho procedimiento comprende las etapas de

5

- a) suministro de un material que consiste en fibra vegetal en forma de un polvo
- b) suministro de al menos un reactivo de acilación seleccionado de entre el grupo de compuestos de la fórmula



10



donde X = F, Cl, Br, OTf (trifluorometilsulfonilo), OMs (metilsulfonilo), OCO₂R, OCOR o imidazolio donde R es un grupo alquilo, fluoroalquilo o alquenilo pequeño y donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan de entre H, grupos arilo, alquilo y alquenilo de menos de 150 Pm,

15

- c) puesta en contacto de dicho material con al menos un reactivo de acilación, donde dicho reactivo se mantiene en fase gaseosa, y
- d) obtención de un material que comprende celulosa unido en -O de forma covalente a al menos un resto que comprende un grupo acilo.

Además, la invención se refiere a productos poliméricos preparados a partir de dicho material de fibra con recubrimiento de superficie, tales como recipientes, materiales de almacenamiento de comida o productos de papel. La invención se refiere también a la preparación de fibras naturales para la producción de polímeros con refuerzo de fibra que pueden sustituir a los materiales poliméricos basados en combustibles fósiles usados actualmente en muchos bienes de consumo. Entre ellos se incluyen los polímeros usados en la producción de utensilios de cocina, automóviles, muebles y materiales de construcción,

25

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una representación esquemática de una reacción de metacrililación realizada en fase líquida o gaseosa.

La Figura 2 muestra una representación esquemática de la polimerización de materiales con tratamiento de superficie que llevan a un material polimérico que comprende diferentes tamaños de materiales con tratamiento de superficie.

La Figura 3 muestra una representación esquemática de una reacción entre un fluoróforo que comprende un grupo tiol y celulosa/fibra de metacrililo.

La Figura 4 muestra un ejemplo de una imagen de una paja de cebada que se hizo reaccionar con RMA-1118-69 (izquierda) y una imagen de una paja de cebada metacrililada que se hizo reaccionar con RMA-1118-69.

La Figura 5 muestra un equipo de injerto en fase gaseosa.

La Figura 6 muestra una planta de injerto en fase gaseosa continua.

La Figura 7 muestra un sistema de injerto asistido por microondas.

La Figura 8 muestra un equipo para injerto de fibras asistido por microondas continuo.

45

Descripción detallada de la invención

Recubrimiento de superficie

En otro lugar de la presente memoria descriptiva se describe un procedimiento para tratamiento de superficie o recubrimiento de superficie de un material con superficie hidroxilada con grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo. El proceso que lleva al recubrimiento de superficie de forma covalente se realiza con reactivos de acilación, reactivos de sililación y/o reactivos de alquilación en fase gaseosa.

En otro lugar de la presente memoria descriptiva se describe un procedimiento para tratamiento de superficie o recubrimiento de superficie de un material polimérico que comprende celulosa con grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo. El tratamiento de superficie/recubrimiento puede describirse también como grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo de unión o injerto en un material que preferentemente es un material que comprende celulosa. El proceso que lleva al recubrimiento de superficie de forma covalente se realiza con reactivos de acilación, reactivos de sililación y/o reactivos de alquilación en fase gaseosa.

Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de fibra que comprende fibras de celulosa modificadas de forma covalente en hidroxilos de superficie con al menos un reactivo de acilación para proporcionar ésteres, en la superficie de la fibra, donde dicho procedimiento comprende las etapas de

- 20 a) suministro de un compuesto que comprende/contiene celulosa
- b) suministro de al menos un reactivo de acilación
- c) puesta en contacto de dicho compuesto que comprende celulosa con al menos un reactivo de acilación donde dicho reactivo se mantiene en fase gaseosa, y
- d) obtención de un material que comprende celulosa unido en -O de forma covalente con al menos un compuesto de un grupo acilo.

El procedimiento de injerto en fase gaseosa puede realizarse calentando el material, por ejemplo, el material que comprende celulosa a una temperatura adecuada. El reactivo de acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación se vaporizan y se mezclan con un gas portador. La mezcla gaseosa es transportada a través del material durante un periodo de tiempo suficiente para el recubrimiento de superficie del material. El material tal como un material que comprende celulosa puede tener diferente tamaño tal como se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva cuando se somete al injerto en fase gaseosa. Si el material, por ejemplo, el material que comprende celulosa tiene un tamaño pequeño, por ejemplo, virutas o polvo de paja o de un origen no orgánico, la fase gaseosa del reactivo de acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación puede dirigirse más allá de la superficie del material o transportarse a través de las virutas o el polvo haciendo pasar el gas a través de una cantidad de partículas de virutas o polvo cada una de las cuales tendrá un recubrimiento de superficie con el grupo acilo, grupo sililo y/o grupo alquilo respectivo.

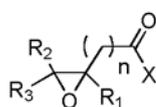
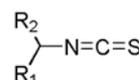
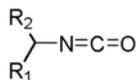
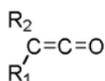
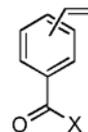
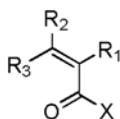
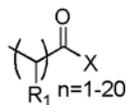
Los reactivos de acilación, reactivos de sililación y/o reactivos de alquilación o agentes de acilación, agentes de sililación y/o agentes de alquilación preferidos se mencionan en otro lugar en la presente memoria descriptiva. Los términos "reactivo de acilación" y "agente de acilación" se usan indistintamente en la presente memoria descriptiva. También "reactivo de sililación" y "agente de sililación" se usan indistintamente al igual que "reactivo de acilación" y "agente de acilación".

A continuación se describen parámetros adicionales de la técnica de injerto en fase gaseosa en particular en la sección "injerto en fase gaseosa".

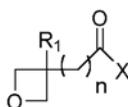
Se describe un procedimiento para recubrir superficies hidroxiladas de un material con al menos un compuesto de los grupos de reactivos de acilación, de sililación y/o de alquilación para proporcionar ésteres, éteres de sililo o alquilo en la superficie, donde dicho procedimiento comprende las etapas de

- a) suministro de un material con una superficie hidroxilada,
- b) suministro de al menos un reactivo seleccionado de entre un reactivo de acilación, un reactivo de sililación y/o un reactivo de alquilación,

donde el reactivo de acilación se selecciona de entre el grupo de compuestos de la fórmula



n=0-3



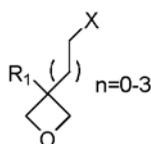
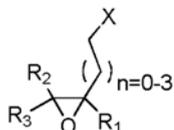
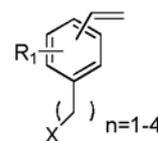
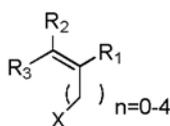
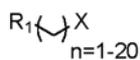
n=0-3

donde X se selecciona de entre el grupo que consiste en

- 5 - un halógeno,
- OTf,
- OMs,
- Anhídrido carbónico mezclado,
- Anhídrido mezclado,
- 10 - imidazolio

donde R_{1(aci)}, R_{2(aci)} y R_{3(aci)} se seleccionan de entre H, grupos arilo, alquilo y alquenilo con un peso molecular de menos de 150,

15 donde el reactivo de alquilación se selecciona de entre el grupo de compuestos de la fórmula



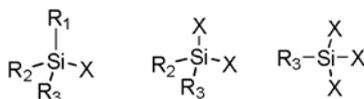
donde X se selecciona de entre el grupo que consiste en

- 20 - halógenos,
- Sulfonatos que incluyen Tf y Ms, y
- OCOR₄

25 donde R₄ es un grupo alquilo, fluoroalquilo o alquenilo inferior y

donde R_{1(alc)}, R_{2(alc)} y R_{3(alc)} se seleccionan de entre H, grupos alquilo, arilo, fluoroalquilo y alquenilo con un peso molecular de menos de 150,

donde el reactivo de sililación se selecciona de entre el grupo de compuestos de la fórmula



5

donde X se selecciona de entre el grupo que consiste en

- Halógenos
- OSO_2R_4 ,
- 10 - NR_4R_4 , y
- OR_4

donde R_4 es H o un grupo alquilo, fluoroalquilo o alqueniilo inferior y

- 15 donde $R_{1(sil)}$, $R_{2(sil)}$ y $R_{3(sil)}$ se seleccionan de entre H, grupos fenilo, alquilo y alqueniilo con un peso molecular de menos de 150,

c) puesta en contacto de dicho material con una superficie hidroxilada con al menos uno de dichos reactivos seleccionado de entre un reactivo de acilación, un reactivo de sililación y/o un reactivo de alquilación donde dicho

20 reactivo se mantiene en fase gaseosa, y

d) obtención de un material que en la superficie comprende restos unidos en -O de forma covalente que comprende un grupo acilo, un grupo sililo y/o un grupo alquilo.

- 25 El anhídrido carbónico mezclado puede ser OCO_2R_4 donde R_4 se selecciona de entre el grupo que consiste en grupos alquilo, fluoroalquilo o alqueniilo inferiores. Preferentemente, R_4 = alquilo o arilo. El anhídrido mezclado puede ser $OCOR_4$ donde R_4 se selecciona de entre el grupo que consiste en grupos alquilo, fluoroalquilo o alqueniilo inferiores. Preferentemente, R_4 = alquilo o arilo.

- 30 Los sulfonatos que incluyen Tf y Ms pueden ser OSO_2R_4 donde R_4 se selecciona de entre el grupo que consiste en grupo alquilo, fluoroalquilo o alqueniilo inferior. Preferentemente, con R =alquilo o arilo.

Se describe un procedimiento para preparar un material, por ejemplo, un material que comprende celulosa unido en -O de forma covalente a al menos un compuesto de un grupo acilo, un grupo sililo y/o un grupo alquilo, donde dicho

35 procedimiento comprende las etapas de

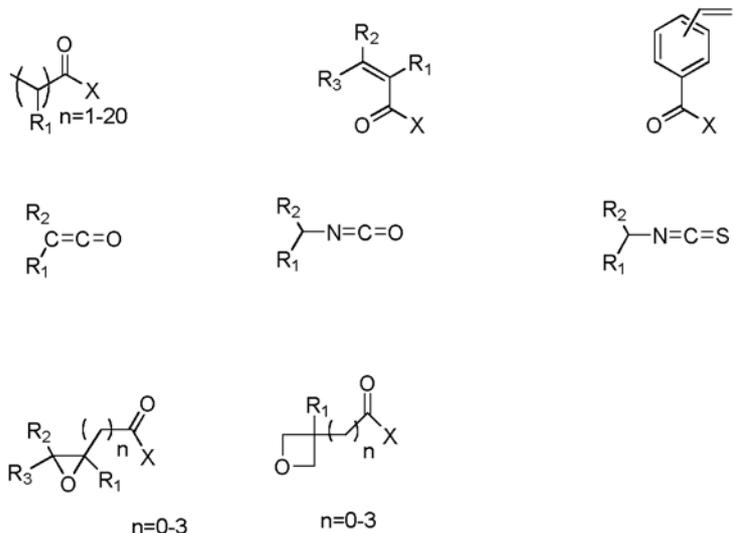
a) suministro de un material, por ejemplo, un material o compuesto que comprende celulosa

- b) suministro de al menos un reactivo seleccionado de entre un reactivo de acilación, un reactivo de sililación y/o un

40 reactivo de alquilación,

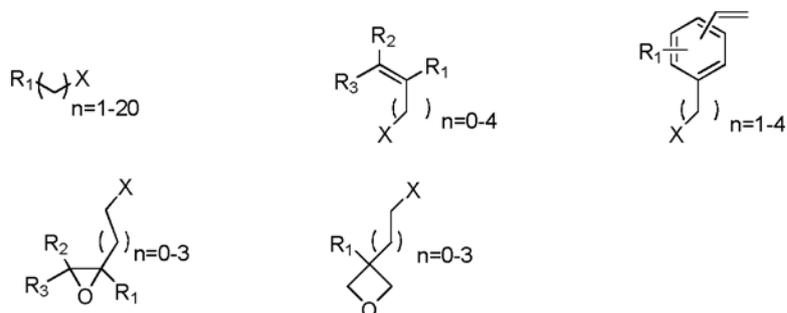
donde el reactivo de acilación se selecciona de entre el grupo de compuestos de la fórmula

ES 2 617 323 T3



donde X = F, Cl, Br, OTf (trifluorometilsulfonilo), OMs (metilsulfonilo), OCO₂R, OCOR o imidazolío donde R es grupos alquilo, fluoroalquilo o alquenilo pequeños y donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan de entre H, grupos arilo, 5 alquilo y alquenilo de menos de 150 Pm,

donde el reactivo de alquilación se selecciona de entre el grupo de compuestos de la fórmula



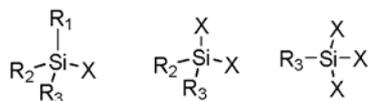
10

donde X = Cl, Br, I, OSO₂R, OCOR donde R es grupos alquilo, fluoroalquilo o alquenilo pequeños y donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan de entre H, grupos alquilo, arilo, fluoroalquilo y alquenilo de menos de 150 Pm,

o

15

donde el reactivo de sililación se selecciona de entre el grupo de compuestos de la fórmula



20 donde X = Cl, Br, I, OSO₂R, NRR, OR donde R es H o grupos alquilo, fluoroalquilo o alquenilo pequeños y donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan de entre H, grupos fenilo, alquilo y alquenilo de menos de 150 Pm,

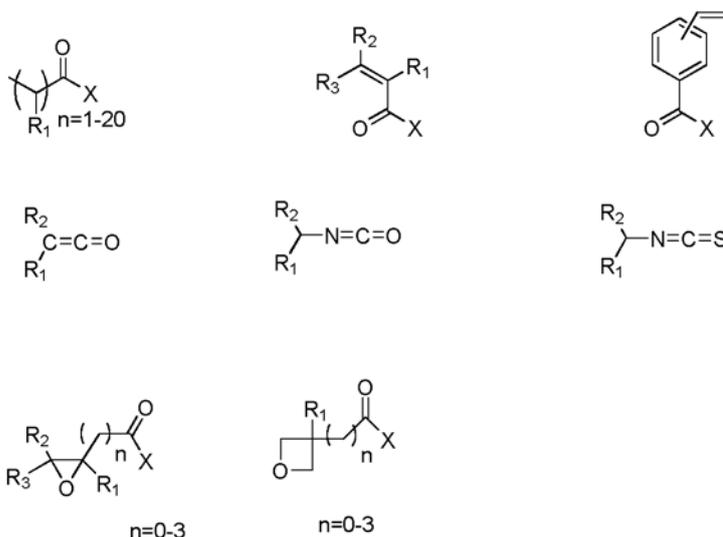
c) puesta en contacto de dicho material, por ejemplo, un material o compuesto que comprende celulosa con al menos uno de dichos reactivos seleccionados de entre un reactivo de acilación, un reactivo de sililación y/o un 25 reactivo de alquilación donde dicho reactivo se mantiene en fase gaseosa, y

d) obtención de un material, por ejemplo, un material que comprende celulosa unido en -O de forma covalente a al menos un compuesto de un grupo acilo, un grupo sililo y/o un grupo alquilo.

5 La reacción se realiza con el reactivo de acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación en fase gaseosa. El injerto en fase gaseosa es un proceso en seco ya que no se realiza en solución.

Agente de acilación

10 Los reactivos de acilación o agentes de acilación usados en el proceso de injerto descrito en la presente memoria descriptiva pueden ser cualquier compuesto adecuado. Los reactivos de acilación preferidos se seleccionan de entre el grupo de compuestos de la fórmula



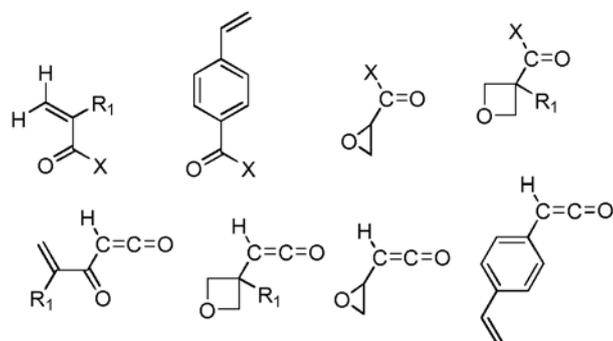
15 donde X = F, Cl, Br, OTf (trifluorometilsulfonilo), OMs (metilsulfonilo), OCO₂R, OCOR o imidazolio donde R es grupos alquilo, fluoroalquilo o alquenoilo pequeños y donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan de entre H, grupos arilo, alquilo y alquenoilo de menos de 150 Pm.

20 Con respecto a los reactivos de acilación:

- Los grupos alquilo pueden seleccionarse de entre el grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo.
- Los grupos alquenoilo pueden seleccionarse de entre el grupo de vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, 2-etilhexenilo, 2-propil-2-butenilo y 4-(2-metil-3-butenilo)-pentenilo.

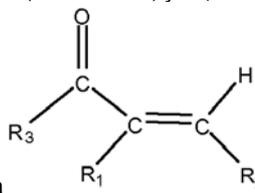
25 - El fluoroalquilo puede ser cualquiera de los grupos alquilo mencionados anteriormente en los que uno o más átomos de flúor se han sustituido por hidrógeno.

De forma más preferida, el reactivo de acilación se selecciona de entre el grupo de



donde X = F, Cl o Br, y R₁ = H, CH₃.

- 5 Preferentemente, X = F o Cl, y R₁ = H o CH₃. Más preferentemente X = Cl y R₁ = H. También se prefiere el reactivo

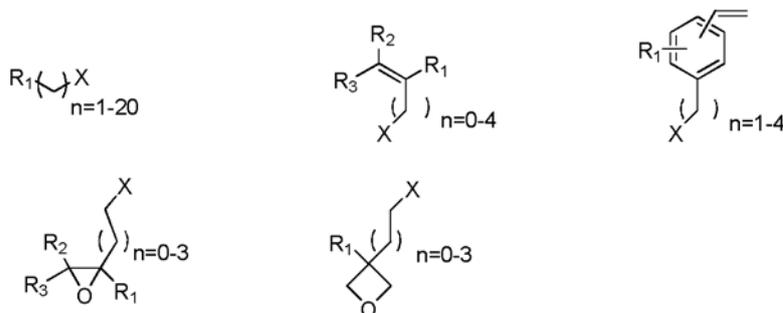


con la fórmula

- 10 con la fórmula $\text{R}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_1)=\text{C}(\text{R}_2)-\text{H}$, donde R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en -H, alquilo inferior, alcoholes inferiores, alcoxi inferior, éteres inferiores, alqueno inferior, halógeno y alquilo inferior sustituido con halógeno. Preferentemente, el alquilo inferior es alquilo C₁₋₆, más preferentemente alquilo C₁₋₃, más preferentemente todavía alquilo C₁₋₂. El alquilo inferior puede ser lineal o ramificado, sin embargo
- 15 preferentemente dicho alquilo inferior es lineal. Preferentemente, el alcohol inferior es alcohol C₁₋₆, más preferentemente alcohol C₁₋₃, más preferentemente todavía alcohol C₁₋₂. Preferentemente, el alcoxi inferior es alcoxi C₁₋₆, más preferentemente alcoxi C₁₋₃, más preferentemente todavía alcoxi C₁₋₂. Preferentemente, el éter inferior es éter C₁₋₆, más preferentemente éter C₁₋₃, más preferentemente todavía éter C₁₋₂. El éter inferior puede comprender uno o más -O-, preferentemente 1 o 2 -O-, más preferentemente todavía un -O-, donde el -O- puede estar colocado
- 20 en cualquier posición dentro del éter. Preferentemente, R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en -H y alquilo inferior, más preferentemente de entre el grupo que consiste en -H y alquilo C₁₋₆, más preferentemente todavía de entre el grupo que consiste en -H, metil y etilo. En una realización muy preferida R₁ es metilo y R₂ es -H. R₃ puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en alquilo lineal y ramificado, alqueno, alcoxi, éteres, anillo alifático que comprende opcionalmente heteroátomos, alcoholes, haluro, alquilo sustituido con

Agente de alquilación

- 25 Los reactivos de alquilación o agentes de alquilación usados en el proceso de injerto descrito en la presente memoria descriptiva pueden ser cualquier compuesto adecuado. Los reactivos de alquilación preferidos se seleccionan de entre el grupo de compuestos de la fórmula



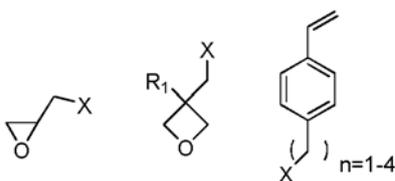
donde X = Cl, Br, I, OSO₂R, OCOR donde R es grupos alquilo, fluoroalquilo o alqueno pequeños y donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan de entre H, grupos alquilo, arilo, fluoroalquilo y alqueno de menos de 150 Pm,

Con respecto a los reactivos de alquilación:

5

- Los grupos alquilo pueden seleccionarse de entre el grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo.
 - Los grupos alqueno pueden seleccionarse de entre el grupo de vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, 2-etilhexenilo, 2-propil-2-butenilo y 4-(2-metil-3-butenil)-pentenilo.
 - Los grupos fluoroalquilo pueden ser cualquiera de los grupos alquilo mencionados anteriormente en los que uno o
- 10 más átomos de flúor se han sustituido por hidrógeno.
- Los grupos arilo pueden seleccionarse de entre el grupo fenilo, bencilo, toliilo y o-xililo.

De forma más preferida, el reactivo de alquilación se selecciona de entre el grupo de



15

donde X = F, Cl o Br, y R₁ = H, CH₃.

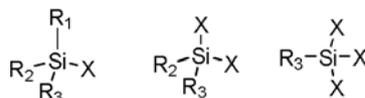
Preferentemente X = Cl o Br, y R₁ = H o CH₃. Más preferentemente X = Cl y R₁ = H.

20

Agente de sililación

Los reactivos de sililación o agentes de sililación usados en el proceso de injerto descrito en la presente memoria descriptiva pueden ser cualquier compuesto adecuado. Los reactivos de sililación preferidos se seleccionan de entre

25



donde X = Cl, Br, I, OSO₂R, NRR, OR donde R es H o grupos alquilo, fluoroalquilo o alqueno pequeños y donde

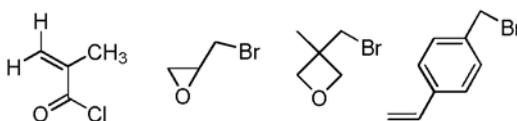
30

Con respecto a los reactivos de sililación:

- Los grupos alquilo pueden seleccionarse de entre el grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo.
 - Los grupos alqueno pueden seleccionarse de entre el grupo de vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, 2-etilhexenilo, 2-propil-2-butenilo, y 4-(2-metil-3-butenil)-pentenilo.
 - Los grupos fluoroalquilo pueden ser cualquiera de los grupos alquilo mencionados anteriormente en los que uno o
- 35 más átomos de flúor se han sustituido por hidrógeno.

40 Reactivos más preferidos

Los reactivos preferidos adicionales que se usarán en el proceso de recubrimiento de superficie descrito en la presente memoria descriptiva se seleccionan de entre el grupo de



45

No obstante, los reactivos más preferidos usados en el proceso de injerto descrito en la presente memoria descriptiva son cloruro de metacrilato (C_4H_5ClO) y cloruro de acrilato (C_3H_3ClO). Los dos compuestos son reactivos de acilación.

5

Los reactivos preferidos tienen bajos puntos de ebullición, son altamente reactivos, son fáciles de comprar y son más económicos que muchos de los otros reactivos mencionados.

Material para tratamiento de superficie

10

Se describe un procedimiento para el tratamiento de superficie de un material. El material puede ser cualquier material preferentemente el material tiene una superficie hidroxilada. El material puede ser de origen inorgánico u orgánico. El material puede ser un material polimérico inorgánico u orgánico de cualquier forma. Preferentemente, el material polimérico comprende celulosa. Dicho material es preferentemente de origen orgánico. Los ejemplos de material inorgánico adecuado para tratamiento de superficie de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva son fibras de vidrio o sílices. Se prefieren los materiales poliméricos de origen vegetal. Dicho material puede originarse en cualquier parte de la planta como, por ejemplo, las raíces, los tallos, las hojas, las flores, los frutos y las semillas.

15

Preferentemente, la superficie del material que recibirá tratamiento de superficie tiene una superficie hidroxilada. Una superficie hidroxilada contiene grupos hidroxilo (-OH). Preferentemente, el material tiene al menos un grupo hidroxilo por micrómetro cuadrado, tal como al menos 10 grupos hidroxilo por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 100 grupos hidroxilo por micrómetro cuadrado, tal como al menos 1 000 grupos hidroxilo por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 10 000 grupos hidroxilo por micrómetro cuadrado, tal como al menos 100 000 grupos hidroxilo por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 1 000 000 grupos hidroxilo por micrómetro cuadrado.

20

La superficie del material que se tratará con recubrimiento de superficie puede analizarse mediante una medida de la densidad de hidroxilo superficial. De esta forma no se miden hidroxilos/unidad de área. La medida de la densidad de hidroxilo superficial puede combinarse con una medida de superficie/peso para calcular los hidroxilos/peso de un material en particular.

30

Para un material que recibirá tratamiento de superficie y que comprende fibras, las unidades que conforman la cadena lineal de estas unidades pueden comprender grupos hidroxilo, por ejemplo, celulosa es un polisacárido que consiste en una cadena lineal de varios cientos a varios miles $\beta(1\rightarrow4)$ de unidades de D-glucosa unidas. En una cadena de unidades al menos el 10% de las unidades puede contener al menos un grupo hidroxilo, tal como al menos el 30%, por ejemplo, al menos el 50%, tal como al menos el 70%, por ejemplo, al menos el 90%. Preferentemente, al menos el 75% de las unidades contienen al menos un grupo hidroxilo. Más preferentemente al menos el 85% de las unidades contienen al menos un grupo hidroxilo. Más preferentemente, al menos el 95% de las unidades contienen al menos un grupo hidroxilo. Cada unidad que comprende al menos un grupo hidroxilo puede comprender al menos dos grupos hidroxilo, tal como al menos tres grupos hidroxilo, por ejemplo, al menos cuatro grupos hidroxilo.

35

40

En una realización preferida, el material que se someterá al recubrimiento de superficie comprende celulosa con tres grupos hidroxilo en cada unidad de glucosa.

45

El material que se tratará con recubrimiento de superficie puede comprender también hemicelulosa. Los monómeros de azúcares de la hemicelulosa pueden incluir xilosa, manosa, galactosa, ramnosa y arabinosa. Las hemicelulosas contienen la mayor parte de los azúcares de D-pentosa, y en ocasiones también pequeñas cantidades de L-azúcares. Cuando el material que se tratará con recubrimiento de superficie comprende hemicelulosa, cada unidad de azúcar en la cadena de hemicelulosa comprende preferentemente de dos a cuatro grupos hidroxilo.

50

También la sílice y el vidrio pueden someterse al proceso de injerto en fase gaseosa tal como se describe en la presente memoria descriptiva. El vidrio puede ser cuentas de vidrio, vidrio de poros controlados, portaobjetos de vidrio. Según la presente memoria descriptiva, los grupos hidroxilo en sílice y vidrio pueden estar alquilados, acilados y/o sililados. Preferentemente, los grupos hidroxilo en sílice y vidrio pueden sililarse usando los reactivos de sililación descritos anteriormente en una reacción en fase gaseosa. La sílice puede estar en forma de partículas de sílice amorfa o sílice conformada a modo de esferas. El vidrio puede estar en forma de cuentas, fibras (fibras de vidrio) o vidrio de poros controlados. También pueden usarse piezas grandes de vidrio tales como portaobjetos de vidrio, por ejemplo, para microscopía o barrido.

55

Algunos ejemplos de otros materiales que pueden someterse a un proceso de superficie tal como se describe en la presente memoria descriptiva son los acetatos de celulosa como, por ejemplo, diacetato de celulosa, celofán, viscosa. El celofán hecho de acetatos de celulosa puede someterse a la técnica de injerto de superficie en forma de láminas de celofán o, por ejemplo, como rollos de celofán. Un rollo de celofán puede injertarse mediante una bobina para enrollar el injerto. Con dos soportes de bobinado en un vaso de reacción (que se llenarán con el o los reactivos descritos en la presente memoria descriptiva como, por ejemplo, agente o agentes de acilación en forma gaseosa) el celofán puede devanarse a partir de una bobina en otra bobina y el celofán se somete al proceso de injerto de superficie. El calentamiento y el enfriamiento pueden conseguirse por contacto con varios rodillos de control de temperatura. El celofán injertado es preferentemente soldable.

El material polimérico preferido que comprende celulosa puede obtenerse de entre el grupo de algodón, cebada, trigo, centeno, avena, arroz, sorgo, maíz, sauce, semilla de colza, abacá, bagazo, bambú, plátano, raíz de zacatón, bantala, baroa, yute de China, boir, buraua, palma bate, lino, cáñamo, henequén, isora, ixtle, yute, linaza, kapok, kenaf, kudzu, cáñamo de Mauricio, ortiga, palma aceitera, piasava, piña, lino de Nueva Zelanda, rosa de Jamaica, ramio, sansevieria, sisal, esponja vegetal, paja, cáñamo solar, cadillo/urena, madera, algas, algas marinas.

Preferentemente, el material orgánico con tratamiento de superficie de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva y usado para fines tales como productos de papel, envoltorios, botellas, construcción etc., son materiales vegetales que no son adecuados como alimento humano. Algunos ejemplos de dichos materiales pueden ser paja/tallos, hojas, foliolos, cáscaras de semillas, vástagos, troncos, raíces, corteza, micelios etc.

Cualquier forma o dimensión del material, por ejemplo, material polimérico, puede someterse a tratamiento de superficie de acuerdo con la presente invención. Se prefiere un tratamiento de un material como, por ejemplo, material polimérico con dimensiones tales que la suma de la longitud, la anchura y la profundidad totales es inferior a 15 cm, por ejemplo, inferior a 10 cm, por ejemplo, inferior a 5 cm, más preferentemente inferior a 1 cm. Se prefiere que el material esté en una forma molida del material, por ejemplo, una forma molida de fibras (polvo de fibras) en el intervalo de tamaños de 0,1 micrómetros a 5 000 micrómetros con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 5 a 3 000 micrómetros, más preferentemente de 10 a 1 000 micrómetros. El tamaño de partícula medio del material puede ser también de 1 a 1 000 micrómetros, tal como de 1 000 a 2 000 micrómetros, por ejemplo, de 2 000 a 3 000 micrómetros, tal como de 3 000 a 4 000 micrómetros, por ejemplo, de 4 000 a 5 000 micrómetros. Preferentemente, el tamaño de partícula medio es de 1 a 4 000 micrómetros, más preferentemente de 2 a 3 000 micrómetros, más preferentemente todavía de 5 a 2 000 micrómetros. La molturación del material puede realizarse con cualquier tipo de molino aunque se prefiere un molino PulseWave® dado que protege la integridad de las fibras de celulosa.

Se prefiere un material de fibra de polímero denso sin cavidades como el material para tratamiento de superficie, sin embargo en realidad el material de paredes de las células vegetales tiene a menudo cavidades huecas. La presente invención facilita la modificación de superficie de dicho material dentro incluso de estas cavidades. Por lo tanto incluso el material de fibras huecas puede fijarse minuciosamente en un polímero compuesto, por ejemplo, por una reacción de polimerización de radicales o de apertura de anillos.

Se prefiere un material polimérico que se trocee en pequeños fragmentos, por ejemplo, virutas de aproximadamente 300 micrómetros.

Los ejemplos de materiales que son adecuados para el recubrimiento de superficie de acuerdo con la presente invención son la paja de los cereales, que se trocean en virutas de una longitud de aproximadamente 0,1 a 0,9 cm. La distribución de tamaños del material de fibra está determinada por la fuente de las fibras en combinación con la técnica de molturación empleada. La molturación preferida es mediante PulseWave®. La paja de cebada que se pasa a través de un molino PulseWave® presenta un tamaño medio de 400 micrómetros con una distribución que está comprendida entre 0,1 micrómetros y 2 000 micrómetros con el 95% del material en el intervalo de 50-800 micrómetros.

Las partes de plantas de cualquier planta mencionada en otro lugar en la presente memoria descriptiva con respecto a la fibra vegetal también pueden tener un recubrimiento de superficie de acuerdo con la presente invención. Algunas de estas plantas son Abacá, Bagazo, Bambú, Plátano, Raíz de zacatón, Maguey cincoañero, Carua, Yute de China, Cocotero, Algodón, Curaua, Palmera datilera, Lino, Cáñamo, Henequén, Isora, Ixtle, Yute, Kapok, Kenaf, Kudzu, Cáñamo de Mauricio, Ortiga, Palma aceitera, Piasava, Piña, Lino de Nueva Zelanda, Rosa de Jamaica, Ramio, Sansevieria, Sisal, Esponja vegetal, Cereales, Cáñamo solar, Cadillo/urena y Madera La superficie del

material de fibra de polímero tratado de acuerdo con la invención descrita en la presente memoria descriptiva puede ser una combinación de uno o más materiales de fibra vegetal, por ejemplo, una clase de material de fibra vegetal, por ejemplo, dos clases diferentes de material de fibra vegetal, por ejemplo, 3 clases diferentes material de fibra vegetal, por ejemplo, 4 clases diferentes de material de fibra vegetal, por ejemplo, 5 clases diferentes de material de fibra vegetal, por ejemplo, más de 5 clases diferentes de material de fibra vegetal, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 10 clases diferentes de material de fibra vegetal, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 20 clases diferentes de material de fibra vegetal, por ejemplo, más de 20 clases diferentes de material de fibra vegetal. Sin embargo, se prefiere que el material polimérico que se tratará con recubrimiento de superficie sea una mezcla que comprende sólo en el intervalo de 1 a 5 materiales diferentes de fibra vegetal, más preferentemente sólo en el intervalo de 1 a 2 materiales de fibra vegetal diferentes, más preferentemente sólo una clase de material de fibra vegetal.

También se prefiere el recubrimiento de superficie fibra de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria descriptiva. La fibra se obtiene preferentemente de las plantas. Puede usarse cualquier planta que produzca fibra. Las plantas que producen fibras vegetales resistentes pueden dar lugar a un producto con recubrimiento de superficie con una resistencia extremadamente elevada. A continuación se mencionan algunas plantas que producen fibras resistentes. Dependiendo de la naturaleza de la planta pueden usarse varias partes de la planta como fuente de la fibra vegetal, por ejemplo, la fuente de la fibra vegetal puede ser paja/tallo, hoja, foliolos, cáscaras de semillas, vástagos, troncos, raíces, corteza, micelios o frutos.

Preferentemente, si la resistencia de la fibra vegetal es una exigencia, la fibra vegetal puede obtenerse de una planta seleccionada de entre el grupo que consiste en algodón, linaza, algas marinas, abacá, bagazo, bambú, plátano, raíz de zacatón, bantala, baroa, yute de China, boir, buraua, palma bate, lino, cáñamo, henequén, isora, ixtle, yute, kapok, kenaf, kudzu, cáñamo de Mauricio, ortiga, palma aceitera, piasava, piña, lino de Nueva Zelanda, rosa de Jamaica, ramio, sansevieria, sisal, esponja vegetal, paja, cáñamo solar, cadillo/urena, madera.

En una realización preferida, si la resistencia de la fibra vegetal es un requisito, el material de fibra vegetal puede comprender fibras de una o más plantas seleccionadas de entre el grupo que consiste en Plátano, Cocotero, Cáñamo, Piña, Manila y Sisal, más preferentemente Sisal.

Muy preferentemente, si las fibras vegetales proceden de cualquiera de las plantas mencionadas anteriormente, proceden preferentemente de la parte de las plantas que se indica en la Tabla 1 mostrada a continuación.

Tabla 1

Lista de biofibras importantes

Fibra fuente	Especie	Origen
Abacá	Musa textilis	Hoja
Bagazo	Herbácea	
Bambú (>1 250 especies)	Herbácea	
Plátano	Musa indica	Hoja
Raíz de zacatón	Muhlenbergia macroura	Raíz
Maguey cincoañero	Agave cantala	Hoja
Carua	Neoglaziovia variegata	Hoja
Yute de China	Abutilon theophrasti	Tallo
Cocotero	Cocos nucifera	Fruta
Algodón	Gossypium sp.	Semilla
Curaua	Ananas erectifolius	Hoja
Palmera datilera	Phoenix Dactylifera	Hoja
Lino	Linum usitatissimum	Tallo
Cáñamo	Cannabis sativa	Tallo
Henequén	Agave fourcroydes	Hoja
Isora	Helicteres isora	Tallo
Ixtle	Samuela carnerosana	Hoja
Yute	Corchorus capsularis	Tallo
Kapok	Ceiba pentrandia	Fruta
Kenaf	Hibiscus cannabinus	Tallo
Kudzu	Pueraria thunbergiana	Tallo
Cáñamo de Mauricio	Furcraea gigantea	Hoja
Ortiga	Urtica dioica	Tallo

	Palma aceitera	<i>Elaeis guineensis</i>	Fruta
	Piasava	<i>Attalea funifera</i>	Hoja
	Piña	<i>Ananus comosus</i>	Hoja
	Lino de Nueva Zelanda	<i>Phormium tenax</i>	Hoja
5	Rosa de Jamaica	<i>Hibiscus sabdariffa</i>	Tallo
	Ramio	<i>Boehmeria nivea</i>	Tallo
	Sansevieria	(Cáñamo de cuerda) <i>Sansevieria</i>	Hoja
	Sisal	<i>Agave sisilana</i>	Hoja
	Esponja vegetal	<i>Luffa cylindrica</i>	Fruta
10	Paja (Cereal)	-	Caña
	Cáñamo solar	<i>Crotolaria juncea</i>	Tallo
	Cadillo/urena	<i>Urena lobata</i>	Tallo
	Madera	(>10 000 especies)	Tallo

15 Las fibras vegetales están disponibles comercialmente en muchas fuentes. Por ejemplo, muchas fibras vegetales pueden obtenerse de Randers REB international A/S, Dinamarca (por ejemplo, Sisal (blanco), nº código: N26-0040-001N, Cáñamo (gris), nº código: N04-0060-000N y Manil.H (marrón oscuro) nº código: N18-0060-001N).

20 Con el fin de producir un material resistente a la vez que se puedan distribuir de manera homogénea las fibras en la ulterior producción de una mezcla de polímeros se prefiere que las fibras tengan una proporción optimizada (relación de aspecto) entre la longitud y la anchura de la fibra. Una relación preferida de relación longitud-anchura está en el intervalo de 10 a 50 y más preferentemente 30. La longitud de las partículas de fibra se controla así mediante la anchura. En una realización preferida, la anchura de la fibra puede controlarse asimismo por medio de tratamiento químico, físico y enzimático de las fibras. Las fibras pequeñas favorecen que las fibras se enreden y promueven la

25 homogeneidad del producto final mientras que las fibras grandes añaden rigidez y resistencia a los polímeros producidos. En una realización preferida, de la presente invención se derivan fibras de sisal resistentes de 2 mm de longitud media, fibras pulpa de madera-papel de 1 mm de longitud media y fibras de algodón de 0,5 mm de longitud media con cloruro de metacrilato en la fase gaseosa usando nitrógeno seco o aire seco como gas portador.

30 El tratamiento químico de las fibras naturales que recibirán tratamiento de superficie también puede ser favorable para liberar superficies de fibras hidroxiladas que a menudo están recubiertas con diversas sustancias ceras en el material vegetal. Por tanto un tratamiento con hidróxido de sodio diluido al 0,32% caliente a 80°C seguido por lavado y secado de las fibras tiene una influencia favorable en el grado de modificación superficial obtenido por la presente invención. Otro medio de pretratamiento de las fibras es el tratamiento con ácidos minerales diluidos, por ejemplo,

35 H₂SO₄ o HCl a temperaturas elevadas. La concentración de los ácidos puede ser del 0,5 al 5%, preferentemente del 1 al 4%, más preferentemente del 1,5 al 3%, con la máxima preferencia aproximadamente el 2%. La temperatura puede ser de 65-95°C, preferentemente 70-90°C, más preferentemente 75-85°C, con la máxima preferencia aproximadamente 80°C. El tiempo de tratamiento puede ser 5-25 min, preferentemente 7-20 min, más preferentemente 8-15 min, con la máxima preferencia aproximadamente 10 min. Las fibras también pueden tratarse

40 con enzimas, por ejemplo, lipasas o celulasas para aflojar o endurecer la superficie del material de fibra. Las fibras pueden ser tratadas con lipasas producidas por *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Chromobacterium* y especialmente *Pseudomonas* con el fin de eliminar la sustancia ceras en las fibras. Las fibras pueden tratarse con una mezcla de complejos producidos por *Pseudomonas* de lipasa y celulasa producidos por *Trichoderma viride* cultivada en medio de celulosa. Un tratamiento de 1-5 h con una mezcla de lipasa y el extracto en

45 crudo de *Trichoderma viride* seguido por un lavado de la fibra y tratamiento por calor (antes de la degradación extensa de las fibras) produce fibras con grupos hidroxilo de superficie más accesibles.

La fibra vegetal puede prepararse a partir de fibras vegetales más largas que se convierten en fibra del tamaño deseado por cualquier medio útil, por ejemplo, mediante el uso de medios de corte. Se prefiere un molino de corte

50 como medio de dimensionamiento de las fibras, si bien el dimensionamiento también puede obtenerse por pulverización u otros tipos de molturación que incluyen molturación con PulseWave®. También es viable el corte manual usando una cuchilla, una mezcladora, tijeras o cualquier otro medio de corte útil.

En general, las fibras vegetales comprenden polímeros y se prefiere que la fibra vegetal usada con la presente invención comprenda al menos celulosa, más preferentemente que las fibras vegetales comprendan celulosa y

55 hemicelulosa.

El material que comprende celulosa puede obtenerse, por ejemplo, de plantas, tales como fibra vegetal finamente dividida, por ejemplo, puede tratarse de materiales compuestos de celulosa. Sin embargo, el material también puede

ser celulosa purificada, tal como celulosa cristalina.

La celulosa es un polisacárido que consiste esencialmente en unidades de monómeros de glucosa polimerizada, en general la celulosa es una cadena lineal de unidades de monómeros de D-glucosa unidas por enlaces β -(1 \rightarrow 4). El polisacárido de celulosa está comprendido preferentemente en el intervalo de 300 a 15 000, por ejemplo, en el intervalo de 500 a 10 000 unidades de monómeros de glucosa.

Injerto en fase gaseosa

10 Tal como se describe anteriormente la invención se refiere a un procedimiento para preparar un material que comprende fibra de celulosa unido en -O de forma covalente a al menos un compuesto de un grupo acilo, un grupo sililo y/o un grupo alquilo, donde dicho procedimiento comprende las etapas de

- a) suministro de un compuesto o material, por ejemplo, un material o compuesto que comprende celulosa,
- 15 b) suministro de al menos un reactivo seleccionado de entre un reactivo de acilación, un reactivo de sililación y/o un reactivo de alquilación,
- c) puesta en contacto de dicho compuesto o material, por ejemplo, un material o compuesto que comprende celulosa con al menos uno de dichos reactivos seleccionado de entre un reactivo de acilación, un reactivo de sililación y/o un reactivo de alquilación donde dicho reactivo se mantiene en fase gaseosa, y
- 20 d) obtención de un material que comprende celulosa unido en -O de forma covalente a al menos un compuesto de un grupo acilo, un grupo sililo y/o un grupo alquilo.

El material, por ejemplo, el material que comprende celulosa así como el reactivo de acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación puede ser tal como se describe en otro lugar en la presente memoria
25 descriptiva.

Pueden usarse reactivos con reactividad y puntos de ebullición comparables de forma concertada para preparar fibras con modificación superficial de materiales compuestos. Si, por ejemplo, se mezcla cloruro de ácido pentanoico con cloruro de metacrilato estos reactivos se evaporarán a la vez y darán una derivatización mezclada pero
30 homogénea de la superficie que presenta metacrilatos activos de polimerización o densidad reducida. Cualquier otra combinación de reactivos de acilación, alquilación y de sililación que pueden coexistir sin descomposición y que cumplen este requisito de semejanza de volatilidad y reactividad hacia los hidroxilos puede usarse de forma concertada.

35 Ejemplos de combinaciones de reactivos que son útiles para la derivatización en fase gaseosa de fibras de celulosa:

- 3-bromometil-3-metil-oxetano y bromuro de bencilo
- Cloruro de acrilato y cloruro de propionato
- Epiclorhidrina y bromuro de ciclohexilo
- 40 Cloruro de metacrilato y cloruro de etilo
- Cloruro de metacrilato y bromuro de alilo

Ejemplos de combinaciones de reactivos que son útiles para la derivatización en fase gaseosa de fibras de vidrio:

45 4-vinilbencildimetilclorosilano y tri-butilclorosilano terc-butil-difenilclorosilano y tris-(3metiloxetanilmetil)clorosilano

Preferentemente, el material que debe recubrirse en superficie, por ejemplo, el material que comprende celulosa, está en estado sólido durante todo el proceso de recubrimiento de superficie.

50 Para mantener los reactivos en fase gaseosa cuando se dirigen sobre o a través del material, por ejemplo, el material que comprende celulosa, el material se precalienta preferentemente antes de iniciar el proceso de injerto. La temperatura del recipiente del proceso (lecho fluido) también puede controlarse y mantenerse a lo largo del proceso de injerto. Preferentemente, el proceso de injerto tiene lugar a una temperatura inferior a 200°C, por ejemplo, inferior a 175°C, por ejemplo, inferior 150°C, por ejemplo, inferior a 125°C. Los intervalos preferidos son 110-130°C, 130-
55 150°C, 150-170°C y 170-190°C. Se prefiere además que la reacción tenga lugar a una temperatura en el intervalo de 50 a 110°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 100°C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 90°C, más preferentemente todavía en el intervalo de 75 a 85°C, más preferentemente aún en el intervalo de 78 a 82°C, por ejemplo, aproximadamente 80°C, tal como 80°C, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 100°C, tal como en el intervalo de 60 a 100°C, por ejemplo, en el intervalo de 70 a 100°C, tal como en el intervalo de 75 a 100°C, por ejemplo, en el

intervalo de 50 a 90°C, tal como en el intervalo de 60 a 90°C, por ejemplo, en el intervalo de 75 a 90°C. Para que la reacción tenga lugar a las temperaturas preferidas antes mencionadas, se prefiere que el compuesto/material que opcionalmente comprende celulosa se mantenga a dicha temperatura. Esto puede conseguirse mediante cualquier procedimiento adecuado conocido para el experto en la materia, por ejemplo, colocando el compuesto/material que
5 comprende opcionalmente celulosa (por ejemplo, la fibra vegetal, virutas vegetales o polvo de plantas) en un baño de agua, aceite o arena con la temperatura deseada, calentando el recipiente que contiene el material con vapor o por calentamiento por microondas.

El proceso de injerto puede realizarse a distintas presiones en el intervalo de 0,001 bar a 200 bar para aumentar la
10 volatilidad de los reactivos a presiones menores o para aumentar la concentración de un reactivo volátil en el punto de reacción a presiones mayores. En una realización preferida, la presión de proceso es de 0,5-2 bar. En una realización más preferida del proceso, la presión es 1 bar.

En una realización preferida, la combinación de los grupos R_1 , R_2 y R_3 de los reactivos de acilación, los reactivos de
15 sililación y los reactivos de alquilación tal como se describe en la presente memoria descriptiva no contiene más de 25, de forma más preferida menos de 10, por ejemplo, cinco átomos de carbono en total. El punto de ebullición preferido del reactivo de interés a presión atmosférica es inferior a 200°C. Reactivos de derivatización tales como los cloruros de ácidos grasos con baja volatilidad pueden llevarse a la fase gaseosa reduciendo la presión del equipo de
20 reacción. Por ejemplo, el cloruro del ácido dodecanoico puede ser transferido en fase gaseosa y hecho reaccionar con fibras que usan una temperatura de 150°C y 5 mbar. El uso de un gas portador recirculante facilita la evaporación del reactivo incluso por debajo del punto de ebullición de dicho reactivo.

Preferentemente, se mantiene una temperatura homogénea en todo el vaso de reacción (lecho fluido) cuando se
25 lleva a cabo el proceso de injerto.

Si el proceso de injerto se realiza al vacío el material, por ejemplo, el material que comprende celulosa es pretratado
preferentemente, es decir, presecado a una temperatura y al vacío al que el proceso de injerto debe realizarse. La realización del proceso de injerto al vacío puede preferirse porque reduce o elimina cualquier riesgo de explosión de
30 polvo. El polvo puede estar presente si el material que comprende celulosa se trocea o se corta en piezas más pequeñas como virutas vegetales antes de realizar el injerto.

Si el material que debe recubrirse en superficie tiene un tamaño pequeño, el material se remueve o se agita
preferentemente cuando se realiza el proceso de injerto. La corriente gaseosa del reactivo a través del lecho del
35 material debe preferentemente no ser laminar. Se prefiere un flujo turbulento para el gas.

La velocidad de reacción directa puede incrementarse haciendo pasar el reactivo gaseoso y aire seco
ocasionalmente para conducir el subproducto gaseoso de HCl si se produce HCl. El reactivo gaseoso puede hacerse
pasar a través del material que se recubrirá en superficie durante, por ejemplo, 3 minutos seguido por 2 minutos de
40 un flujo de aire seco o nitrógeno para eliminar el HCl gaseoso e impulsar la reacción hacia delante. El intervalo de 3 min de reactivo gaseoso y 2 min de un reactivo no gaseoso puede repetirse durante todo el tiempo de reacción. Los tiempos usados también pueden ser de 2 min de reactivo gaseoso y 1 min de reactivo no gaseoso, 2 min de reactivo gaseoso y 2 min de reactivo no gaseoso, 3 min de reactivo gaseoso y 1 min de reactivo no gaseoso, 3 min de reactivo gaseoso y 3 min de reactivo no gaseoso.

En una realización preferida, se usa un gas portador para hacer circular el reactivo de acilación, el reactivo de
45 sililación y/o el reactivo de alquilación que están en fase gaseosa poniéndolos en contacto con el material que debe tratarse en superficie. Los gases portadores preferidos se seleccionan de entre el grupo que consiste en helio, neón, argón, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, aire, cloro, trimetilamina, dimetilamina, metilamina, éter dimetilico, monóxido de carbono, dióxido de carbono, disulfuro de carbono, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno,
50 óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, alcanos (C_xH_{2x+2}), fluoroalcanos, isobutano, eteno, propileno, butano, butadieno, ciclopropano, ciclobutano, óxido de etileno, Isobutileno, acetona, acetileno, propino, cloruro de metilo.

Líquidos tales como agua, trietilamina, piridina, tetracloruro de carbono, etc., pueden gasificarse y usarse como
portadores gaseosos a temperaturas por encima de sus puntos de ebullición. Los gases preferidos son los gases
55 nobles, el nitrógeno, el aire, el dióxido de carbono, el disulfuro de carbono y los alcanos. Los más preferidos son el nitrógeno o el dióxido de carbono debido al bajo coste y a la inercia de estos gases.

La reacción entre la superficie hidroxilada y el o los reactivos en fase gaseosa puede conducir a la liberación del
componente X en las fórmulas mostradas en otro lugar en la presente memoria descriptiva. Cuando X es halógeno,

tal como Cl entonces HX, por ejemplo, HCl puede ser un producto producido cuando el material recibe recubrimiento de superficie. Si se genera un producto o productos no convenientes, el proceso puede comprender una etapa de eliminación del producto producido.

- 5 Si se produce HCl cuando los reactivos reaccionan con la superficie del material, este HCl puede quedar atrapado, por ejemplo, por zeolita. La zeolita puede regenerarse. Otros grupos salientes también pueden eliminarse de la fase gaseosa. Si se forma HBr puede eliminarse con tamices moleculares de 4 Å. Los ácidos orgánicos y los ácidos sulfónicos pueden quedar atrapados con esponja de protones o resinas de trialkilamino.
- 10 En una realización preferida, se realiza el control de temperatura de todos los reactivos, gases portadores y material de partida (material que se someterá a recubrimiento de superficie) así como el producto producido (con material con recubrimiento de superficie). Preferentemente, la temperatura del o de los reactivos en fase gaseosa, los gases portadores y el material de partida es uniforme. Se mantiene una temperatura similar durante todo el proceso de recubrimiento de superficie. Así, es posible conectar el medio de control de temperatura con el recipiente para el
- 15 material de partida, con el vaso de reacción (puede ser el mismo que el recipiente para el material de partida), con un recipiente para material de tratamiento de superficie (si existe), con el vaso para calentar el o los reactivos y con el vaso para el gas portador así como con los tubos que conectan las unidades descritas (recipientes y vasos). Las temperaturas preferidas se describen en otro lugar en la presente memoria descriptiva.
- 20 En otra realización preferida, se realiza el control de presión de todos los reactivos, gases portadores y material de partida (material que se someterá a recubrimiento de superficie) como menos preferido para el producto producido (con material con recubrimiento de superficie). Preferentemente, la presión del o de los reactivos en fase gaseosa, los gases portadores y el material de partida es uniforme. Puede mantenerse una presión similar en todo el proceso de recubrimiento de superficie. La presión también puede variarse, por ejemplo, oscilando entre alta y baja presión
- 25 para aumentar el contacto de los reactivos con superficies irregulares. Así, el medio de control de presión puede conectarse con el recipiente para el material de partida, con el vaso de reacción (puede ser el mismo que el recipiente para el material de partida), con un recipiente para material de tratamiento de superficie (si existe), con el vaso para calentamiento del o de los reactivos y con el vaso para el gas portador así como con los tubos que conectan las unidades descritas (recipientes y vasos). La presión se controla con respecto a una temperatura y
- 30 concentración conveniente del o de los reactivos. Las presiones preferidas se describen en otro lugar en la presente memoria descriptiva.

En una realización preferida adicional, se realiza el control de la velocidad de flujo del gas cuando los reactivos en fase gaseosa opcionalmente junto con un gas portador se dirigen a través del vaso de reacción que contiene el

35 material que debería ser sometido a recubrimiento de superficie. Así el medio para el control de la velocidad de flujo del gas puede conectarse con el recipiente para el material de partida, con el vaso de reacción (puede ser el mismo que el recipiente para el material de partida), con un recipiente para el material de tratamiento de superficie (si existe), con el vaso para calentar el o los reactivos y con el vaso para el gas portador así como con los tubos que conectan las unidades descritas (recipientes y vasos). La velocidad de flujo del gas se regula preferentemente para

40 reducir al mínimo la influencia de la difusión de la velocidad de reacción superficial, es decir, para asegurar un exceso de reactivo en la superficie en todo momento en todo el reactor. El flujo de gas preferido también puede ser menor para controlar el desarrollo de puntos calientes debido al calor de reacción. La velocidad de gas preferida es en caso de un reactor de lecho fluido equivalente al flujo que proporciona la fluidización óptima sin salto del material. La velocidad de flujo preferida depende por tanto de la naturaleza física del material que se someterá a

45 derivatización. Una velocidad de flujo lineal típica está en el intervalo de 10 cm/min a 50 000 cm/min, por ejemplo, de 30 cm/min a 10 000 cm/min, por ejemplo, de 100 a 2 000 cm/min, por ejemplo, de 300 cm/min a 1 000 cm/min, por ejemplo, aproximadamente 600 cm/min.

En una realización preferida adicional más, se realiza un control de la velocidad de alimentación de reactivos y

50 opcionalmente también del material que se someterá a recubrimiento de superficie. La velocidad de alimentación del material para tratamiento puede ser de 1/10 a 1/50 de la cantidad del material en el reactor (vaso de reacción)/min. Preferentemente, la velocidad de alimentación del material para tratar puede ser de 1/20 a 1/40 de la cantidad del material en el reactor (vaso de reacción)/min. Más preferentemente la velocidad de alimentación del material para tratar es aproximadamente 1/30 de la cantidad del material en el reactor/min con el fin de producir un tiempo de

55 residencia medio de 30 min. El producto se retira a la misma velocidad.

Preferentemente, la velocidad de alimentación del o de los reactivos es (1 - 1 000 mmol/litro de volumen de reacción)/min con un tamaño de partícula medio de 100-800 micrómetros. Más preferentemente, la velocidad de alimentación del o de los reactivos son (1 - 100 mmol/litro de volumen de reacción)/min con un tamaño de partícula

medio de 300 micrómetros.

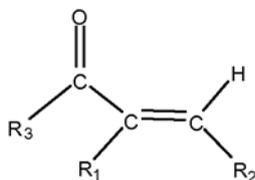
Los medios para controlar la velocidad de alimentación del o de los reactivos están así conectados con el vaso de reacción y con el vaso para calentamiento del o de los reactivos. Opcionalmente, el medio para controlar la velocidad de alimentación del material para tratar está conectado con el recipiente para el material de partida, con el vaso de reacción (puede ser el mismo que el recipiente para el material de partida) y con un recipiente para el material de tratamiento de superficie (si existe).

El tiempo de tratamiento, es decir, el tiempo en que el o los reactivos en fase gaseosa se dirigen sobre la superficie de un material puede ser estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 50 horas, preferentemente en el intervalo de 0,3 a 25 horas, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 15 horas, más preferentemente todavía en el intervalo de 1 a 10 horas, más preferentemente todavía en el intervalo de 1 a 4 horas, más preferentemente todavía durante aproximadamente 1 a 2 horas, por ejemplo, durante 1 hora.

Sin embargo, los tiempos de reacción también pueden ser de 1 min a 50 horas, preferentemente en el intervalo de 2 min a 25 horas, más preferentemente en el intervalo de 3 min a 15 horas, más preferentemente todavía en el intervalo de 4 min a 10 horas, más preferentemente aún en el intervalo de 5 min a 7 horas, más preferentemente todavía durante aproximadamente 6 horas, por ejemplo, 6 horas.

En otra realización preferida, se requiere un exceso de reactivo durante todo el tiempo en que el o los reactivos en fase gaseosa se dirigen sobre la superficie del material que se someterá a recubrimiento de superficie. Por "exceso de reactivo" se entiende que la cantidad de reactivo o reactivos en fase gaseosa cuando el gas ha pasado por el material al vaso de reacción o cuando la fase gaseosa sale del vaso de reacción al menos parte del reactivo está en el gas que sale del vaso de reacción. Los medios de medición para medir la concentración de reactivo o reactivos en la fase gaseosa pueden así conectarse con la entrada del gas y la salida del gas del vaso de reacción, con el vaso para calentamiento del o de los reactivos y/o con un agregado que combina el o los reactivos calentados con el gas portador.

En una realización preferida, el recubrimiento de superficie se realiza como una reacción en fase gaseosa, donde el material que comprende celulosa y/o fibra vegetal se proporciona en estado sólido y un compuesto de la fórmula



se proporciona en fase gaseosa. R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-6} y -H preferentemente de entre el grupo de -H, alquilo inferior, alcoholes inferiores, alcoxi inferior, éteres inferiores, alqueno inferior, halógeno y alquilo inferior sustituido con halógeno, y R_3 puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en alquilo lineal y ramificado, alqueno, alcoxi, éteres, anillo alifático opcionalmente que comprende heteroátomos, alcoholes, haluro, alquilo sustituido con halógeno y -H. Preferentemente, R_3 es haluro o haluro de alquilo, más preferentemente haluro, más preferentemente todavía cloruro.

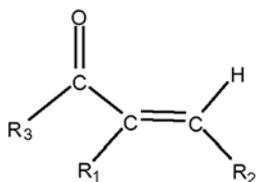
Más preferentemente, R_3 se selecciona de entre dichos grupos que constituyen o contienen grupos salientes, es decir, haluros, alquilo sulfonatos, haloalquilsulfonatos, ácidos, anhídridos mezclados, alquenoaluros, alquiloaluros, arilaluros, *N*-metilimidazol. Preferentemente, R_3 es haluro más preferentemente cloruro.

Así, el procedimiento preferentemente que comprende las etapas de

a) suministro de un compuesto que comprende celulosa

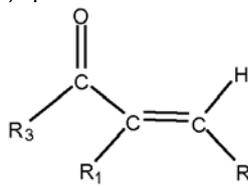
b) suministro de un compuesto de la fórmula

50



donde R_1 , R_2 y R_3 son tal como se define en la presente memoria descriptiva justo antes en la presente sección;

5 c) puesta en contacto de dicho compuesto que comprende celulosa con dicho compuesto de la fórmula

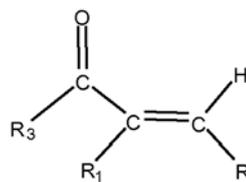


, donde dicho compuesto se mantiene en fase gaseosa.

El compuesto que comprende celulosa puede ser cualquier material mencionado en la presente memoria descriptiva. El compuesto que comprende celulosa también puede ser una fibra vegetal en cuyo caso el procedimiento produce

10 un material de fibra vegetal.

Preferentemente, el compuesto que comprende celulosa (por ejemplo, la fibra vegetal y/o las virutas del material vegetal) se mantiene en el estado sólido.

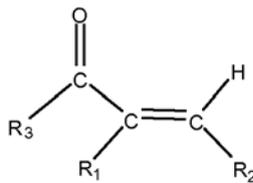


15 Con la reacción descrita justo antes donde se injerta en un compuesto/material que comprende celulosa, se prefiere que la reacción tenga lugar a una temperatura en el intervalo de 50 a 110°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 100°C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 90°C, más preferentemente todavía en el intervalo de 75 a 85°C, más preferentemente aún en el intervalo de 78 a 82°C, por ejemplo, aproximadamente 80°C, tal como a 80°C, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 100°C, tal como en el intervalo de 60 a 100°C, por ejemplo, en el intervalo de 70 a 100°C, tal como en el intervalo de 75 a 100°C, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 90°C, tal como en el intervalo de 60 a 90°C, por ejemplo, en el intervalo de 75 a 90°C. Para que la reacción tenga lugar a las temperaturas preferidas antes mencionadas, se prefiere que el compuesto/material que comprende fibra de celulosa se mantenga a dicha temperatura. Esto puede conseguirse mediante cualquier procedimiento adecuado conocido para el experto en la materia, por ejemplo, colocando el

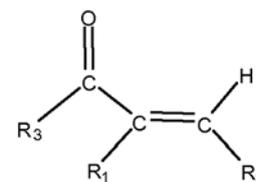
20 compuesto/material que comprende celulosa (por ejemplo, las virutas o polvo del material vegetal y/o la fibra vegetal) en un baño de arena con la temperatura deseada.

25

El reactivo de acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación o el compuesto de fórmula



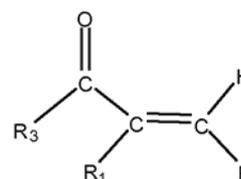
30 pueden mantenerse en fase gaseosa por cualquier procedimiento adecuado conocido para el experto en la materia. Por ejemplo, el compuesto puede someterse a calentamiento, por ejemplo, el reactivo de



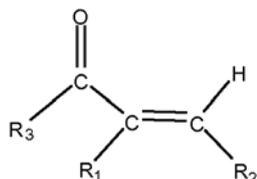
5 acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación o el compuesto de fórmula pueden mantenerse a una temperatura en el intervalo de 40 a 100°C, tal como en el intervalo de 50 a 100°C, por ejemplo, en el intervalo de 55 a 100°C, tal como en el intervalo de 40 a 90°C, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 90°C, tal como en el intervalo de 55 a 90°C, por ejemplo, en el intervalo de 40 a 80°C, tal como en el intervalo de 50 a 80°C, por ejemplo, en el intervalo de 55 a 80°C, tal como en el intervalo de 40 a 70°C, preferentemente en el intervalo de 50 a 70°C, más preferentemente en el intervalo de 55 a 70°C, por ejemplo, en el intervalo de 40 a 65°C, tal como en el intervalo de 50 a 65°C, más preferentemente todavía en el intervalo de 55 a 65°C, más preferentemente todavía en el intervalo de 58 a 62°C, más preferentemente todavía a aproximadamente 60°C, tal como a 60°C.

10

El compuesto/material que comprende celulosa debería ponerse en contacto con el reactivo de acilación, el reactivo



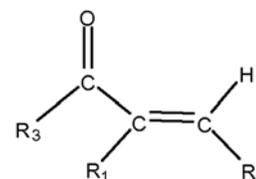
de sililación y/o el reactivo de alquilación o el compuesto de fórmula suficiente para permitir que tenga lugar la reacción, preferentemente el compuesto/material que comprende celulosa se pone en contacto con el reactivo de acilación, el reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación o el compuesto



15 de fórmula en el intervalo de 0,1 a 50 horas, preferentemente en el intervalo de 0,3 a 25 horas, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 15 horas, más preferentemente todavía en el intervalo de 1 a 10 horas, más preferentemente aún en el intervalo de 1 a 4 horas, más preferentemente todavía durante aproximadamente 1 a 2 horas, tal como durante 1 hora.

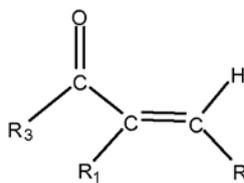
20 Aunque la reacción descrita justo antes también puede realizarse en el intervalo de 1 a 50 horas, preferentemente en el intervalo de 2 a 25 horas, más preferentemente en el intervalo de 3 a 15 horas, más preferentemente todavía en el intervalo de 4 a 10 horas, más preferentemente aún en el intervalo de 5 a 7 horas, más preferentemente todavía durante aproximadamente 6 horas, tal como 6 horas.

25 Además, para poner en contacto el compuesto/material que comprende celulosa con el reactivo de acilación, el

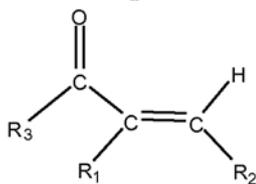


reactivo de sililación y/o el reactivo de alquilación o el compuesto de fórmula en fase gaseosa puede ser útil emplear un gas portador, que preferentemente es un gas inerte, más preferentemente un gas noble, por ejemplo, argón.

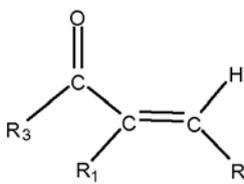
30 En el Ejemplo 3 en la presente memoria descriptiva más adelante se describe un ejemplo no limitativo de un procedimiento útil para la unión covalente de un compuesto que comprende celulosa con un compuesto de fórmula



en fase gaseosa. El experto en la materia observará que en el ejemplo el compuesto que comprende celulosa es celulosa microcristalina, sin embargo, el procedimiento puede realizarse igualmente bien usando cualquier otro polvo o virutas de material vegetal descritos en la presente memoria descriptiva anteriormente en la sección "Virutas o polvo de material vegetal" o cualquiera de las fibras vegetales descritas en la presente memoria descriptiva anteriormente en la sección "Fibra vegetal". Análogamente, el experto en la materia observará

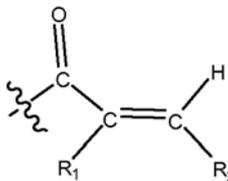


que en el ejemplo el compuesto de fórmula es cloruro de metacrilóilo, sin embargo, el procedimiento puede realizarse igualmente bien usando cualquier otro de los compuestos de fórmula



descritos en la presente memoria descriptiva antes en esta sección.

10 En el Ejemplo 1 se proporciona un ejemplo preferido no limitativo de un procedimiento de unión de una fracción de

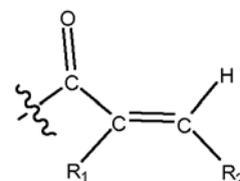


fórmula a virutas o polvo de material vegetal y/o fibra vegetal.

El grado de unión en -O se usa en la presente memoria descriptiva para denotar en qué medida un compuesto que comprende celulosa está unido de forma covalente a fracciones de acilo, sililo y/o alquilo tal como se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva. Preferentemente, el grado de unión en -O está determinado por un procedimiento basado en fluorescencia, donde se deja reaccionar dobles enlaces con un grupo tiol libre en un colorante fluorescente. A continuación se usa la diferencia de fluorescencia entre el material antes de la reacción con el o los reactivos en fase gaseosa y la fluorescencia del material que comprende fracciones acilo, sililo y/o alquilo unidas en -O de forma covalente como una medida del grado de unión en -O.

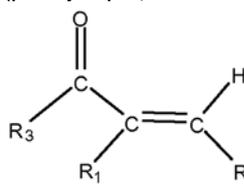
20 Preferentemente, la fluorescencia del material unido en -O de forma covalente a grupos acilo, sililo y/o alquilo tras la reacción con dicho tiol fluorescente es de 1 a 5 veces superior, por ejemplo, al menos 1,2 veces superior, por ejemplo, al menos 1,3 veces superior, por ejemplo, al menos 1,4 veces superior, por ejemplo, al menos 1,5 veces superior, más preferentemente al menos 1,8 veces superior, más preferentemente todavía al menos 2,5 veces superior, más preferentemente aún al menos 3,5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 3 veces superior que la fluorescencia del material (muestra en blanco) antes de la reacción con el o los reactivos tal como se describe en la presente memoria descriptiva anteriormente pero también se expone a dicho tiol fluorescente.

30 Preferentemente, el grado de unión en -O se usa en la presente memoria descriptiva para denotar en qué medida un

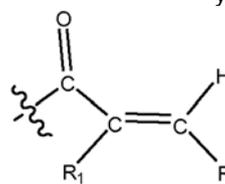


compuesto que comprende celulosa está unido de forma covalente a una fracción de fórmula
 Preferentemente, el grado de unión en -O se determina mediante un procedimiento basado en fluorescencia, donde se deja que los dobles enlaces reaccionen con un grupo tiol libre en un colorante fluorescente. La diferencia de fluorescencia entre el compuesto que comprende celulosa (por ejemplo, virutas o polvo de material vegetal y/o fibra

5 vegetal) antes de la reacción con el compuesto de fórmula

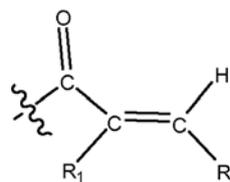


y la fluorescencia del compuesto



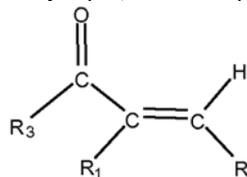
que comprende celulosa unido en -O de forma covalente a (por ejemplo, el material de virutas o polvo de material vegetal o el material de fibra vegetal) se usa a continuación como una medida del grado de unión en -O.

10 Preferentemente, la fluorescencia del compuesto que comprende celulosa unido en -O de forma covalente a



(por ejemplo, el material virutas o polvo de material vegetal o el material de fibra vegetal) tras la reacción con dicho tiol fluorescente es de 1 a 5 veces superior, por ejemplo, al menos 1,2 veces superior, por ejemplo, al menos 1,3 veces superior, por ejemplo, al menos 1,4 veces superior, por ejemplo, al menos 1,5 veces superior, más preferentemente al menos 1,8 veces superior, más preferentemente todavía al menos 2,5 veces superior, más preferentemente aún al menos 3,5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 3 veces superior que la fluorescencia del compuesto (muestra en blanco) que comprende celulosa (por ejemplo, virutas o polvo de material vegetal y/o fibra vegetal) antes de la reacción con el

15 compuesto de fórmula



pero también se expone a dicho tiol fluorescente.

20 Preferentemente, el colorante fluorescente puede ser cualquier colorante fluorescente que comprende un grupo tiol, pero en un procedimiento preferido el colorante fluorescente es una rodamina reactiva en posición cis, preferentemente RMA1118-69.

25 El material, por ejemplo, un material de fibra vegetal que se usará con la presente invención tiene preferentemente un grado mínimo de unión en -O. Así se prefiere que el material, por ejemplo, un material de fibra tal como un material de fibra vegetal con recubrimiento de superficie de acuerdo con la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva tenga una fluorescencia, que sea al menos 1,2 veces superior, más preferentemente al menos 1,3 veces superior, más preferentemente todavía al menos 1,4 veces superior, más

preferentemente aún al menos 1,5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,2 a 10 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,3 a 10 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 10 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 10 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,2 a 5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,3 a 5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 5 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,2 a 3 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,3 a 3 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 3 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 3 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,2 a 2 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,3 a 2 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 2 veces superior, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 2 veces superior, con la máxima preferencia en el intervalo de 1,5 a 1,75 veces superior que la fluorescencia del material, por ejemplo, un material de fibra tal como una fibra vegetal, que no está unido a fracciones acilo, sililo y/o alquilo cuando se determina mediante análisis de marcado por fluorescencia. El material, por ejemplo, un material de fibra tal como una fibra vegetal, que no ha reaccionado con un reactivo o unos reactivos tal como se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva, también puede referirse como un material estándar, por ejemplo, material de fibra estándar tal como una fibra vegetal estándar en el contexto. El material estándar, por ejemplo, un material de fibra estándar tal como una fibra vegetal estándar es preferentemente de la misma estructura que el material, por ejemplo, un material de fibra tal como un material de fibra vegetal con la excepción de que el material, por ejemplo, un material de fibra tal como una fibra vegetal estándar carece del recubrimiento de superficie aplicado mediante la técnica de injerto en fase gaseosa tal como se describe en la presente memoria descriptiva.

20 Propiedades del material con recubrimiento de superficie

La densidad de hidroxilos en la superficie de celulosa se ha estimado en $2 \cdot 10^{16}$ grupos hidroxilo/cm². Sería así de esperar que el grado de derivatización correspondiera a cualquier valor inferior a este y se convirtiera en porcentaje.

25 Preferentemente, la superficie del material que recibirá tratamiento de superficie tiene una superficie hidroxilada. Parte o la totalidad de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en el material antes de realizar el injerto en fase gaseosa puede someterse al proceso de injerto donde un grupo del reactivo (grupo injertado) está conectado con la superficie del material. Preferentemente, el material con recubrimiento de superficie tiene al menos un grupo injertado por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 100 grupos injertados, por ejemplo, 1 000 grupos injertados por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 10 000 grupos injertados por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 100 000 grupos injertados por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 1 000 000 grupos injertados por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 10 000 000 grupos injertados por micrómetro cuadrado, por ejemplo, al menos 100 000 000 grupos injertados por micrómetro cuadrado.

35 Para que el material con recubrimiento de superficie comprenda fibras, las unidades que conforman la cadena lineal de estas unidades pueden comprender grupos injertados. En una cadena de unidades al menos el 10% de las unidades puede contener al menos un grupo injertado, por ejemplo, al menos el 30%, por ejemplo, al menos el 50%, por ejemplo, al menos el 70%, por ejemplo, al menos el 90%. Preferentemente, al menos el 75% de las unidades contienen al menos un grupo injertado. Más preferentemente al menos el 85% de las unidades contienen al menos un grupo injertado. Más preferentemente al menos el 95% de las unidades contienen al menos un grupo injertado. Cada unidad que comprende al menos un grupo injertado puede comprender al menos dos grupos injertados, tal como al menos tres grupos injertados, por ejemplo, al menos cuatro grupos injertados.

En una realización preferida, el material con recubrimiento de superficie comprende celulosa con tres grupos injertados en cada unidad de glucosa.

El material con recubrimiento de superficie puede comprender también hemicelulosa. En dicho material, cada unidad de azúcar en las cadenas de hemicelulosa comprende preferentemente de dos a cuatro grupos injertados en superficie.

50 Cuando el material que está con recubrimiento de superficie de acuerdo con la presente invención se obtiene de un origen orgánico, el material, por ejemplo, un material polimérico con recubrimiento de superficie de acuerdo con la invención es en general biodegradable. En una realización, se prefiere así que el material tal como un material polimérico de acuerdo con la invención sea biodegradable tal como se determina mediante al menos uno de los procedimientos, preferentemente dos o más de los procedimientos descritos en la presente memoria descriptiva más adelante. Sin embargo, material con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva también puede ser de origen no orgánico. En dichos casos el material es no biodegradable.

Un procedimiento útil para determinar la biodegradabilidad es la incubación del material, por ejemplo, un material polimérico con una muestra nueva de lodos de aguas residuales durante un periodo de tiempo predeterminado. La recuperación de CO₂ se determina y se compara con el CO₂ teóricamente posible. Se describe un ejemplo de dicho procedimiento en la presente memoria descriptiva más adelante en el Ejemplo 5a. Se prefiere que el material, por ejemplo, un material polimérico de origen orgánico con recubrimiento de superficie de acuerdo con la invención sea biodegradable tal como se determina por el ensayo de biodegradabilidad tal como se describe en el Ejemplo 5a, y así cuando se somete el material polimérico de la invención al ensayo del Ejemplo 5a entonces preferentemente al menos al menos el 30%, más preferentemente al menos el 40%, más preferentemente todavía al menos el 50%, más preferentemente aún al menos el 60% del CO₂ posible teóricamente se recupera después de 30 días de incubación.

Otro procedimiento útil para determinar la biodegradabilidad es la incubación del material, por ejemplo, un material polimérico con una mezcla de matriz de arena, tierra y compost durante un periodo de tiempo predeterminado. La recuperación de CO₂ se determina y se compara con el CO₂ posible teóricamente. Se describe un ejemplo de dicho procedimiento en la presente memoria descriptiva más adelante en el Ejemplo 5b. Se prefiere que el material, por ejemplo, un material polimérico con recubrimiento de superficie de acuerdo con la invención sea biodegradable tal como se determina mediante el ensayo de biodegradabilidad tal como se describe en el Ejemplo 5b, y así cuando se somete el material polimérico de la invención al ensayo del Ejemplo 5b entonces preferentemente al menos al menos el 30%, más preferentemente al menos el 40%, más preferentemente todavía al menos el 50%, más preferentemente aún al menos el 60% del CO₂ posible teóricamente se recupera después de 60 días de incubación.

Un procedimiento de ensayo preferido para determinar la biodegradabilidad es la incubación del material, por ejemplo, un material polimérico con un inóculo que se deriva de compost de residuos sólidos municipales. El inóculo es preferentemente una muestra de compost de residuos sólidos municipales. El material, tal como un material polimérico, se incuba preferentemente con el inóculo para una cantidad de tiempo predeterminada, preferentemente durante 45 días. La recuperación de CO₂ se determina y se compara con el CO₂ posible teóricamente. Se describe un ejemplo de dicho procedimiento en la presente memoria descriptiva más adelante en el Ejemplo 5c. Se prefiere que el material, por ejemplo, un material polimérico con recubrimiento de superficie de acuerdo con la invención sea biodegradable tal como se determina mediante el ensayo de biodegradabilidad tal como se describe en el Ejemplo 5c. Así, cuando se somete el material tal como un material polimérico de la invención al ensayo del Ejemplo 5c, la tasa de recuperación de CO₂ (es decir % de CO₂ recuperado del total posible) es preferentemente al menos de al menos el 30%, más preferentemente al menos el 40%, más preferentemente todavía al menos el 50%, más preferentemente aún al menos el 60%, más preferentemente todavía al menos el 70%, más preferentemente aún al menos el 80% de la tasa de recuperación de CO₂ del control positivo, donde el control positivo se selecciona de entre el grupo que consiste en celulosa, almidón, roble, arce, hojas de maíz y papel kraft.

Cuando los recipientes preparados a partir del material con recubrimiento de superficie, por ejemplo, con material polimérico de recubrimiento de superficie, se usan para el almacenamiento de líquidos o el material con recubrimiento de superficie se usa como envase de alimentos, se prefiere que el material con recubrimiento de superficie, por ejemplo, un material polimérico tenga sólo una captación de agua limitada cuando se humedece con agua. Preferentemente, la captación de agua (en la presente memoria descriptiva también referida como hinchamiento con agua) es como máximo del 30%, más preferentemente todavía como máximo el 20%, más preferentemente aún como máximo el 10%, más preferentemente todavía como máximo el 5%.

Dependiendo del uso del material con recubrimiento de superficie, puede preferirse que la resistencia a la tracción del material polimérico sea elevada. El uso del material con recubrimiento de superficie descrito anteriormente, por ejemplo, un material con recubrimiento de superficie de fibra vegetal y un material vegetal puede conducir a un material, por ejemplo, materiales poliméricos con resistencia a la tracción útil. Así, preferentemente, la resistencia a la tracción del material, por ejemplo, un material polimérico es de al menos 10 MPa, más preferentemente al menos 20 MPa, más preferentemente todavía al menos 25 MPa, por ejemplo, al menos 27 MPa, tal como al menos 29 MPa, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 200 MPa, más preferentemente en el intervalo de 20 a 200 MPa, más preferentemente todavía en el intervalo de 25 a 100 MPa, por ejemplo, en el intervalo de 28 a 100 MPa, por ejemplo, en el intervalo de 29 a 100 MPa cuando se determina usando el equipo de ensayo de Hounsfield.

Además, se prefiere que el módulo de almacenamiento E' del material con recubrimiento de superficie sea suficientemente alto. Preferentemente, el módulo de almacenamiento E' es de al menos 2 500, más preferentemente al menos 3 000, por ejemplo, al menos 3 200, tal como al menos 3 300, por ejemplo, al menos 3 400 a una temperatura en el intervalo de -40°C a -30°C, preferentemente en el intervalo de -37°C a -32°C.

Uso del material con recubrimiento de superficie

El material con recubrimiento de superficie, por ejemplo, con un material con recubrimiento de superficie polimérico de acuerdo con la presente invención es útil para varias aplicaciones diferentes. Un uso preferido de un material polimérico es como un recipiente para líquidos. Otro uso preferido es para el envasado de comidas, especialmente de alimentos que necesitan un envasado impermeable al agua. Un uso preferido adicional es para productos de papel, especialmente productos en que los productos de papel deben repeler el agua o ser impermeables al agua.

Los artículos preferidos producidos a partir del material con recubrimiento de superficie de acuerdo con la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva son piezas e interiores de automóviles, cajas de mercancías y materiales para formar cajas, materiales de construcción tales como vigas, tableros, azulejos, recubrimientos de superficie, artículos de consumo tales como armarios, piezas para equipos electrónicos, muebles, piezas para lámparas, carcasas de ordenador, construcción de barcos, pavimentos, tuberías, piezas de aviones, utensilios de cocina.

Los artículos anteriores se construyen a partir de partículas modificadas en superficie mediante una polimerización de apertura de anillos o de radicales a alta presión en un molde, en presencia del 20-50% de un monómero que se polimeriza en condiciones similares. La polimerización de radicales puede iniciarse en condiciones sin oxígeno con un iniciador de radicales tal como AIBN/bispersulfato de amonio o por una ráfaga de luz UV. La apertura de anillos puede iniciarse mediante ácido (oxetanos) o alcóxido (oxiranos).

El material con recubrimiento de superficie descrito en la presente memoria descriptiva puede conformarse en un producto mediante diferentes técnicas de conformado tales como conformado en un molde, por termoconformado, por moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por extrusión, moldeo por extrusión-soplado. Con un tamaño de partícula medio de 300 micrómetros del material de tratamiento de superficie se prefiere el moldeo por compresión.

En un producto pueden mezclarse o conformarse dos o más materiales con recubrimiento de superficie tal como se describe en la presente memoria descriptiva. Estos podrían comprender una pequeña fracción de partículas y una fracción de fibras fuertes derivada de cualquiera de las fuentes de fibra mencionadas anteriormente, esta es la mezcla preferida. También podría ser una mezcla de un material celulósico y una fibra de vidrio, de hecho cualquier combinación de material que lleve grupos funcionales polimerizables similares puede mezclarse con el monómero equivalente y la polimerización iniciada para conformar un polímero bajo presión.

Uno o más materiales con recubrimiento de superficie tal como se describe en la presente memoria descriptiva pueden mezclarse con un material no recubierto, por ejemplo, un plástico y conformarse en un producto. Los ejemplos de materiales que podrían combinarse en el polímero son cualquiera de las fibras mencionadas anteriormente antes de la derivatización o un granulado elastomérico que puede modificar la plasticidad del producto.

En una realización un material que se somete a recubrimiento de superficie de acuerdo con el injerto en fase gaseosa descrito en la presente memoria descriptiva, se mezcla con poliestireno y se moldea por inyección en un artículo. Este artículo puede ser piezas e interiores de automóviles, cajas de mercancías y materiales para formar cajas, materiales de construcción tales como vigas, tableros, azulejos, recubrimientos de superficie, artículos de consumo tales como armarios, partes de equipos electrónicos, muebles, partes de lámparas, carcasas de ordenador, construcción de barcos, pavimentos, tuberías, piezas de aviones, utensilios de cocina.

Cuando el material polimérico debe usarse como un recipiente, por ejemplo, para líquidos, el material, por ejemplo, un material polimérico se prepara preferentemente usando un molde de la forma adecuada para dichos recipientes. Las formas adecuadas para los recipientes como, por ejemplo, recipientes para líquidos incluyen, por ejemplo, varias formas de botellas, formas cúbicas, formas cilíndricas y cajas, preferentemente, el recipiente para líquidos es una botella. Se prefiere que todo el recipiente, por ejemplo, la botella en sí esté hecho completamente con el material con recubrimiento de superficie, por ejemplo, con el material con recubrimiento de superficie polimérico de la invención, sin embargo, cualquier medio de cierre (como una tapa o una cubierta, por ejemplo, una tapa de tipo corona) puede prepararse a partir de otro material, por ejemplo, un metal (como aluminio o hierro) y/o plástico.

Los productos líquidos o blandos que pueden almacenarse en un recipiente producido a partir de un material con recubrimiento de superficie tal como se describe en la presente memoria descriptiva pueden ser cualquier producto líquido o blando. Los ejemplos de productos líquidos y blandos son productos líquidos y blandos relacionados con la

alimentación como, por ejemplo, bebidas como refrescos, leche, cerveza; productos basados en bacterias como queso y yogur. Sin embargo, en una realización preferida, de la invención el material con recubrimiento de superficie, por ejemplo, material polimérico se usa como un recipiente para bebidas, en particular, el material con recubrimiento de superficie tal como un material polimérico puede usarse como un recipiente para bebidas carbonatadas, tales como refrescos carbonatados o cerveza. En esta realización tiene especial importancia que el material polimérico tenga la resistencia preferida descrita en la presente memoria descriptiva anterior.

En una realización de la invención, el material con recubrimiento de superficie puede usarse para preparar materiales de almacenamiento de comida. Preferentemente, los materiales de almacenamiento de comida se producen a partir de material con recubrimiento de superficie de origen orgánico, por ejemplo, material polimérico vegetal. Preferentemente, los materiales de almacenamiento de comida pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en cajas de mercancías, latas, cajas, sustitutos del vidrio y utensilios de mesa. Preferentemente, dichos sustitutos del vidrio son sustitutos del vidrio desechables. Así la invención en una realización se refiere a utensilios de mesa que comprenden o preferentemente que consisten en un material con recubrimiento de superficie, por ejemplo, un material polimérico de acuerdo con la invención. Preferentemente, dichos utensilios de mesa son utensilios de mesa desechables, que debido a la naturaleza biodegradable del material polimérico serían entonces preferentemente también biodegradables. Los utensilios de mesa pueden ser, por ejemplo, cubertería, tales como cucharas, tenedores o cuchillos o pueden ser platos o tazas o vidrios de polímeros.

En una realización el material con recubrimiento de superficie se usa para producir productos de papel que repelen el agua o impermeables al agua. Estos productos de papel pueden ser papel usado para escritura, periódicos, revistas, libros, etc. Sin embargo, los productos de papel también pueden ser cartón compacto, cartón gris con líneas blancas, cartón ondulado, así como otros tipos de productos de papel más gruesos que el papel liso para escritura. Los productos de papel que comprenden material o materiales con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva pueden producirse a partir de una fibra de recubrimiento de superficie, por ejemplo, con pulpa de recubrimiento de superficie (material fibroso seco). La fibra y la pulpa pueden ser vírgenes o procedentes de papel reciclado.

Los artículos producidos a partir de material o materiales con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva pueden usarse en lugar de los recipientes de almacenamiento tradicionalmente de papel como, por ejemplo, cajas de cartón, sin embargo, las cajas producidas a partir de material o materiales con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva repelen el agua o son impermeables al agua y pueden usarse en lugar de las cajas de madera. Especialmente en ámbitos (regiones y tipos de industria) donde las cajas de cartón tradicionales no son adecuadas debido a la característica absorbente del agua de estas cajas, las cajas producidas a partir de material o materiales con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva pueden ser adecuadas debido a la característica de repeler el agua o de ser impermeables al agua.

Un producto de papel puede producirse a partir de paja, por ejemplo, de cereales. La paja puede humedecerse opcionalmente en solución antes de cortarla en fragmentos pequeños, por ejemplo, pulverizada en polvo. Los pequeños fragmentos (por ejemplo, polvo) de la paja pueden contener lignina, partículas de tierra residuales, partes residuales de insectos, etc. El material de paja pulverizado puede someterse a recubrimiento de superficie tal como se describe en la presente memoria descriptiva. El proceso de recubrimiento de superficie se realiza en condiciones que esterilizan el material de paja pulverizado. El material de paja con recubrimiento de superficie puede usarse para la producción de papel resistente al agua o impermeable al agua. Este papel tiene una alta resistencia y es biodegradable. Cuando se compara con los procesos tradicionales para la producción de papel, el procedimiento tal como se describe en la presente memoria descriptiva usa mucha menos agua y mucha menos energía. Además los procesos tradicionales para la producción de papel descomponen la máxima celulosa posible por ebullición y eliminan la lignina antes de secar la pulpa.

Los artículos producidos a partir de un material con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva pueden tener una resistencia tal que el producto puede sustituir al plástico en numerosos artículos. Algunos ejemplos son piezas e interiores de automóviles, cajas de mercancías y materiales para formar cajas, materiales de construcción tales como vigas, tableros, azulejos, recubrimientos de superficie, artículos de consumo tales como armarios, piezas para equipos electrónicos, muebles, partes de lámparas, carcasas de ordenador, construcción de barcos, pavimentos, tuberías, piezas de aviones, utensilios de cocina.

Sistema

En un aspecto, la invención se refiere a un sistema para el recubrimiento de superficie de un material tal como se describe en la presente memoria descriptiva comprendiendo el sistema

- 5
- Un vaso de reacción,
 - Un vaso para el o los reactivos,
 - Un vaso para el gas portador,
- 10
- Tubos y conducciones para conectar el vaso de reacción, el vaso para calentamiento del o de los reactivos y el vaso para el gas portador,
 - Medios de control de temperatura,
 - Medios de control de presión, y
 - Medios para el control de la velocidad de flujo de gases.
- 15
- El vaso de reacción contiene el material cuando este material se recubre en superficie mediante el proceso descrito de injerto en fase gaseosa. El material puede entrar en el vaso de reacción como un lote (de forma no continua) antes de que se inicie el proceso de injerto o como un suministro continuo mientras tiene lugar el proceso de injerto en fase gaseosa. El proceso de injerto en fase gaseosa tiene lugar cuando el o los reactivos gaseosos descritos en la presente memoria descriptiva se dirigen sobre la superficie del material. El vaso de reacción puede controlarse con respecto a la temperatura (por medio del control de la temperatura para el vaso de reacción) dentro del vaso de reacción. La temperatura dentro del vaso de reacción puede controlarse antes de que el material entre en el vaso de reacción así como en el periodo en que el material está situado dentro del vaso de reacción. El medio de control de temperatura puede activarse de manera que el material se caliente mientras el material entra en el vaso de reacción así como cuando el material está en el vaso de reacción, pero antes de que se inicie el proceso de injerto en fase gaseosa, es decir, antes de que el o los reactivos gaseosos se dirijan al vaso de reacción. Este es un precalentamiento del material. Se prefiere el precalentamiento del material antes de dirigir el o los reactivos al vaso de reacción para mantener el o los reactivos en fase gaseosa. El medio de control de temperatura del vaso de reacción puede calentar y enfriar el interior del vaso de reacción. La temperatura del vaso de reacción puede controlarse en el intervalo de 0-350°C, preferentemente 10-300°C, más preferentemente 20-250°C, más preferentemente 30-200°C. Las temperaturas preferidas cuando se realiza el recubrimiento de superficie se describen en otro lugar en la presente memoria descriptiva con respecto a las temperaturas del proceso de injerto en fase gaseosa.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- En una realización, el medio de control de presión está conectado al vaso de reacción. La presión del vaso de reacción puede controlarse antes de que el material entre en el vaso de reacción así como en el periodo en que el material está situado dentro del vaso de reacción. El medio de control de presión puede activarse cuando el material está en el vaso de reacción (suministro en lotes o continuo), pero antes de que se inicie el proceso de injerto en fase gaseosa, es decir, antes de que el reactivo o reactivos gaseosos se dirijan al vaso de reacción. Se trata de un pretratamiento de presión (presión negativa (vacío) o presión positiva) del material y puede realizarse junto con el precalentamiento ya descrito. El pretratamiento de presión junto con el precalentamiento del material antes de dirigir el o los reactivos al vaso de reacción puede mejorar el proceso de recubrimiento cuando el o los reactivos en fase gaseosa en un momento posterior son dirigidos sobre la superficie del material. El medio de control de presión del vaso de reacción puede crear presión negativa (vacío) y presión positiva dentro del vaso de reacción.
- El medio de control de presión del vaso de reacción puede controlar la presión del vaso de reacción en el intervalo de 1-100 000 mbar. Preferentemente, se usa una presión de 100-10 000 mbar tal como 300-3 000 mbar, por ejemplo, 800-1 500 mbar tal como 1 013 mbar.
- Un ejemplo del proceso de injerto puede ser la evacuación del reactor (vaso de reacción) calentado que contiene el sólido/material que se someterá a derivatización, y después la carga del reactor con mezcla de reactivo y gas portador con el fin de llenar todas las cavidades en el material con reactivo. A continuación, la presión puede incrementarse hasta, por ejemplo, 5 000 mbar para aumentar la concentración de reactivo en la superficie y con ello la velocidad de reacción.
- La presión negativa preferida usada cuando se realiza el recubrimiento de superficie se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva y es preferentemente de 1-200 mbar. La presión negativa se establece con bombas de evacuación estándar.

En una realización adicional, el medio para el control de la velocidad de flujo del gas está conectado con el vaso de

reacción. El control de la velocidad de flujo del gas controla la velocidad de flujo del gas del o de los reactivos y/o del gas o los gases portadores cuando estos se dirigen a través del vaso de reacción. La velocidad de flujo del gas puede controlarse para aumentar o reducir el tiempo en que los gases de reactivo o reactivos y los gases portadores están situados dentro del vaso de reacción. La velocidad de flujo del gas puede depender de la cantidad de material que se someterá al proceso de recubrimiento de superficie. La velocidad de flujo del gas también puede ajustarse con respecto a la cantidad de recubrimiento de superficie situada en el material sometido al tratamiento de recubrimiento de superficie.

El sistema comprende además un vaso para el o los reactivos. El reactivo cuando está situado en el vaso puede ser inicialmente sólido, líquido o gaseoso, por ejemplo, el reactivo a presión atmosférica y temperatura ambiente puede ser suministrado al vaso para el o los reactivos en forma de sólido, líquido o gas. El vaso para el o los reactivos puede comprender una cámara en total o una cámara para el o los reactivos de alimentación al vaso para reactivo o reactivos y una cámara para el pretratamiento del o de los reactivos antes de dirigir el o los reactivos como, por ejemplo, un gas al vaso de reacción. En una cámara para pretratamiento del o de los reactivos (que puede ser la misma cámara que la del o los reactivos de alimentación en el vaso) los reactivos pueden calentarse y/o someterse a presión negativa o positiva. El pretratamiento del o de los reactivos, es decir, llevar el o los reactivos en fase gaseosa si son un sólido o líquido a temperatura ambiente, también puede realizarse en los tubos o los conductos que conectan el vaso para el o los reactivos y el vaso de reacción. Además, el gas portador puede introducirse en el vaso para el o los reactivos o mezclarse con el o los reactivos pretratados en los tubos y conductos antes de que la mezcla entre en el vaso de reacción.

En otra realización, el sistema comprende un vaso para el gas portador. El gas portador puede ser un gas inerte, preferentemente nitrógeno y/o argón. El gas portador puede ser también oxígeno. El gas portador actúa como un vehículo que facilita la evaporación y el mantenimiento del reactivo en la fase de vapor y puede tener además efectos comparables a los conocidos para disolventes en reacciones en fase líquida, es decir, formación de complejos y ayuda para que tengan lugar las reacciones de sustitución.

El vaso para el gas portador puede conectarse con el vaso para el o los reactivos y/o con los tubos/conducciones que dirigen el o los reactivos en fase gaseosa desde el vaso para el o los reactivos al vaso de reacción. Con el vaso para el gas portador está conectado un medio para controlar la cantidad de gas portador. Este medio para controlar la cantidad de gas portador dirige una cantidad de gas portador desde el vaso para el gas portador y a través del sistema hacia el vaso para el o los reactivos y/o el vaso de reacción. La cantidad de gas portador puede ajustarse cuando se realiza el injerto en la reacción en fase gaseosa.

Los tubos y conductos se usan para conectar el al menos un vaso de reacción, un vaso para calentamiento del o los reactivos y un vaso para el gas portador. Además, los tubos y conductos pueden formar parte del sistema para conectar otras unidades del sistema. Estas conexiones se muestran en las figuras y/o se describen a continuación. La descripción puede indicarse sólo de manera que el material o el gas se dirijan desde una unidad a otra unidad sin describir explícitamente los tubos y conductos.

El medio de control de temperatura puede conectarse con el vaso de reacción, con el vaso para el o los reactivos, con el vaso para el gas portador y/o con los tubos/conducciones de manera que las temperaturas de estas unidades puedan controlarse independientemente y ajustarse si fuera necesario.

El medio para dirigir el gas a través del sistema puede conectarse con el vaso de reacción, con el vaso para el o los reactivos, con el vaso para el gas portador y/o con los tubos/conducciones de manera que pueda dirigirse una combinación óptima de reactivo o reactivos en fase gaseosa y gas portador a través del vaso de reacción donde un material recibe un recubrimiento de superficie.

La temperatura, la presión, la cantidad de reactivo o reactivos en fase gaseosa y la cantidad de gas portador pueden ajustarse independientemente por el medio descrito en la presente memoria descriptiva para obtener condiciones adecuadas para la reacción de superficie en el vaso de reacción.

En una realización el sistema tal como se describe anteriormente comprende, además,

- Un medio de calentamiento,
- Un recipiente para el material de partida,
- Un recipiente para el material con tratamiento de superficie,
- Un recipiente para la captura de HCl,

- Bombas para bombear la fase gaseosa de reactivos y gas portador y/o
- Un enfriador para enfriar el material de tratamiento de superficie y/o para enfriar el gas que sale del vaso de reacción.

5 El medio de calentamiento y el medio de enfriamiento pueden formar parte integral del medio para controlar la temperatura tal como se describe anteriormente. El medio de calentamiento puede usarse tal como se describe anteriormente con respecto a un medio para controlar la temperatura. El medio de calentamiento puede usarse para calentar el vaso de reacción en un sistema donde el material que debería someterse al proceso de recubrimiento de superficie se dirige continuamente a través del vaso de reacción. El material que debería someterse a recubrimiento de superficie se suministra en un extremo del vaso de reacción y sale en el otro extremo del vaso de reacción. El o los reactivos en fase gaseosa pueden dirigirse hacia y desde el vaso de reacción con una dirección similar como flujo del material que se somete al proceso de tratamiento de superficie. El o los reactivos también pueden tener una dirección de flujo opuesta a la dirección de flujo del material en el vaso de reacción. Cuando el material y el gas tienen una dirección de flujo similar a través del vaso de reacción, el medio de calentamiento puede calentar el vaso de reacción en el extremo donde el material entra en el vaso de reacción. El medio de enfriamiento puede enfriar el vaso de reacción en el extremo donde el material sale del vaso de reacción. El material puede redirigirse en el vaso de reacción un número de veces para realizar un recubrimiento de superficie adicional del material. Preferentemente, el material entra en el vaso de reacción en la parte inferior y sale del vaso en la parte superior. Preferentemente, el material y el gas tienen una dirección de flujo similar a través del vaso de reacción.

20 En una realización, el sistema comprende un recipiente para el material de partida. Preferentemente, este recipiente es para material todavía sin recubrimiento de superficie de acuerdo con el proceso descrito en la presente memoria descriptiva. El recipiente para el material de partida está conectado preferentemente con el vaso de reacción de manera que el material para tratar pueda dirigirse desde el recipiente para el material de partida al vaso de reacción.

25 El medio de control de temperatura y el medio de control de presión pueden estar conectados con el recipiente para el material de partida para hacer posible pretratar el material antes de que entre en el vaso de reacción. Un pretratamiento del material en el recipiente para el material de partida a una temperatura y una presión similares a la temperatura y la presión que se usan en el vaso de reacción puede ser beneficioso para el recubrimiento de superficie del material.

30 El sistema también puede comprender un recipiente para un material con tratamiento de superficie. El material que se ha sometido al proceso de injerto en fase gaseosa en el vaso de reacción se dirige al recipiente para el material con tratamiento de superficie. Desde este recipiente el material puede redirigirse al vaso de reacción o el material puede salir del sistema como un material con recubrimiento de superficie. El medio de control de superficie puede estar conectado con el recipiente para el material de tratamiento de superficie con el fin de determinar si el material tiene un recubrimiento de superficie requerido y puede salir del sistema o el material tiene que redirigirse nuevamente al vaso de reacción. El medio de control de la superficie puede basarse en una medida fluorescente automatizada del material, ya que el material con recubrimiento de superficie puede tener una emisión fluorescente diferente que el material no recubierto.

40 El material y los gases (reactivo o reactivos, gas portador y gas producido en el vaso de reacción, si se produce) que salen del vaso de reacción pueden separarse por un medio para separar materiales sólidos y gases. Dicho medio para separar materiales sólidos y gases puede ser un ciclón. El gas puede limpiarse de cualquier gas producido en el vaso de reacción. Además el contenido del reactivo o reactivos gaseosos y el gas portador pueden controlarse y ajustarse. Según la presente memoria descriptiva, la combinación de gas portador y reactivo o reactivos gaseosos está lista para ser dirigida de nuevo al vaso de reacción.

50 El o los reactivos usados en el injerto en fase gaseosa pueden contener un grupo -Cl. Según la presente memoria descriptiva, puede producirse HCl (cloruro de hidrógeno) en el vaso de reacción cuando el o los reactivos con el grupo -Cl reaccionan con la superficie hidroxilada del material. El HCl se dirigirá fuera del vaso de reacción junto con el resto de reactivo o reactivos gaseosos (reactivos que no han reaccionado con las partes hidroxiladas de la superficie del material) y el gas portador. Un recipiente para la captura de HCl u otros gases producidos en el vaso de reacción puede estar conectado con el vaso de reacción y/o con el medio para separar materiales sólidos y gases. Un recipiente para captura de HCl (columna de captura de HCl o trampa de zeolita para HCl) puede contener zeolita para capturar el HCl.

En una realización, el sistema comprende bombas para bombear la fase gaseosa de reactivos y gas portador a través del sistema. Dichas bombas pueden estar situadas en diferentes posiciones del sistema. Los ejemplos de localizaciones están en los tubos o conductos situados antes de que la fase gaseosa entre en el vaso de reacción

y/o situados después de que la fase gaseosa haya salido del vaso de reacción.

También puede haber válvulas en el sistema para materiales de injerto en fase gaseosa. Las válvulas pueden estar situadas en la entrada y/o la salida de cualquier unidad del sistema tal como se describe en la presente memoria descriptiva. Preferentemente, las válvulas se usan en conexión con el medio para controlar la cantidad de reactivo o reactivos gaseosos en el sistema, la cantidad de gas portador en el sistema, para controlar el material que entra en el sistema o sale de él.

El sistema también puede comprender un enfriador para enfriar el material de tratamiento de superficie y/o para enfriar el gas que sale del vaso de reacción. El enfriador puede ser un intercambiador de calor. El calor obtenido cuando se enfría el material de tratamiento de superficie y/o el gas que sale del vaso de reacción puede usarse para calentar el material y/o el gas antes de que entre en el vaso de reacción y/o mientras está en el vaso de reacción.

En una realización adicional el sistema comprende además

15

- Un medio de agitación para agitar el material cuando se realiza el proceso de recubrimiento,
- Un medio de recirculación para hacer recircular el material que se someterá a recubrimiento de superficie,
- Un medio de alimentación para suministrar al vaso de reacción material no tratado (no recubierto).

20 El medio de agitación para agitar el material cuando se realiza el proceso de recubrimiento puede estar situado dentro del vaso de reacción. La agitación del material reduce el riesgo de diferente temperatura en el vaso de reacción, y asegura un flujo turbulento de gas a través del vaso de reacción. Si tienen lugar más reacciones en la reacción como, por ejemplo, un tratamiento con microondas tal como se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva, el medio de agitación puede asegurar un tratamiento del material más uniforme en el vaso de reacción. El medio de agitación puede actuar mediante equipo de agitación, por ejemplo, palas de circulación. La dirección en que la espiral transporta el material puede ser horizontal o vertical. Si es vertical, el material puede ser transportado hacia abajo o hacia arriba. Unas aberturas u orificios en el medio de agitación, por ejemplo, a través de las palas pueden asegurar el contacto entre el reactivo o reactivos gaseosos y las superficies del material en el vaso de reacción. El reactivo o reactivos gaseosos y el gas portador también pueden dirigirse a través del interior del medio de agitación y al vaso de reacción a través de orificios o aberturas en el medio de agitación, por ejemplo, a través de orificios o aberturas en la espiral.

Tal como se menciona anteriormente, el medio de recirculación para hacer recircular el material puede estar situado de forma que se dirija el material desde el vaso de reacción de nuevo al vaso de reacción para obtener otra ronda de injerto en fase gaseosa de la superficie o el material. La recirculación de material en el sistema puede producir un material con una superficie recubierta más uniforme que si no se realiza recirculación.

En una realización, el sistema comprende un medio de alimentación para alimentar el vaso de reacción con material no tratado (no recubierto). El medio de alimentación puede estar en comunicación con el medio de recirculación para hacer recircular el material, de manera que la cantidad de material en el vaso de reacción sea la misma con el tiempo. Según la presente memoria descriptiva, la cantidad de material que no se hace recircular mediante el medio de recirculación (es decir, la cantidad que sale del sistema) es suministrada al vaso de reacción por el medio de alimentación para alimentar el vaso de reacción.

45

En una realización adicional, el sistema comprende un medio para emitir microondas en el vaso de reacción. El medio para emitir microondas puede ser uno o más magnetrones.

En una realización preferida, el vaso de reacción es un lecho fluidizado. Preferentemente, el material entra en el vaso de reacción en la parte inferior del vaso y el material sale del vaso de reacción en la parte superior del vaso. Más preferentemente la dirección de flujo del gas también va desde la parte inferior a la parte superior del vaso de reacción.

En otra realización preferida, el material entra en el vaso de reacción en la parte superior del vaso y el material sale del vaso de reacción en la parte inferior del vaso. El material también puede entrar en el vaso de reacción a través de una entrada en la parte superior del vaso, y el material puede salir del vaso de reacción a través de una salida situada en cualquier posición por debajo de la entrada. Según la presente memoria descriptiva, tanto la entrada como la salida pueden estar situadas en la parte superior del vaso. Preferentemente, el flujo de gas en este tipo de sistemas es opuesto a la dirección general del material en el vaso de reacción, es decir, la dirección de flujo del gas

va desde la parte inferior hacia la parte superior del vaso de reacción.

Descripción detallada de los dibujos

5 La Figura 1 muestra una representación esquemática de una reacción de metacrililación realizada en fase líquida o gaseosa. En la figura 1a se muestra una representación esquemática de la reacción realizada en solución. En la figura 1b se muestra una representación esquemática de la reacción correspondiente realizada en fase gaseosa. En los ejemplos se muestra una reacción entre celulosa y cloruro de metacrililo, sin embargo puede tener lugar una reacción similar usando fibra vegetal que comprende celulosa. Puede realizarse una reacción similar con otros
10 compuestos similares al cloruro de metacrililo tales como los compuestos descritos en la presente memoria descriptiva.

La Figura 2 muestra una representación esquemática de una polimerización de materiales con tratamiento de superficie que lleva a un material polimérico que comprende diferentes tamaños de materiales con tratamiento de
15 superficie. En este ejemplo la fibra vegetal (que también podría ser de otros tipos de materiales) se representa mediante óvalos que están metacrililados, y el material de virutas o polvo de material vegetal es celulosa metacrililada. Se usan 3 monómeros diferentes que, en este ejemplo, son metacrilato de etilo, acrilato de etilo y ácido acrílico. En este ejemplo se añade un agente de reticulación, en concreto el agente de reticulación Aldrich 24.684-0. Como iniciadores de radicales libres se usan TEMED, persulfato de amonio, peróxido de lauroilo y
20 diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida). Las fibras vegetales (óvalos) y la fibra de celulosa pueden someterse a tratamiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa tal como se describe en otro lugar en la presente memoria descriptiva.

La Figura 3 muestra una representación esquemática de una reacción entre un fluoróforo que comprende un grupo
25 tiol y celulosa/fibra vegetal/virutas o polvo de material vegetal de metacrililo, donde la celulosa/fibra vegetal/virutas o polvo de material vegetal se representan como un óvalo. La reacción conduce a una unión covalente entre la celulosa/fibra vegetal/virutas o polvo de material vegetal y el fluoróforo por reacción de Michael de un tiol con los metacrilatos en la superficie.

30 La Figura 4 muestra un ejemplo de una imagen de paja de cebada que se hace reaccionar con RMA-1118-69 (izquierda) y una imagen de una paja de cebada metacrililada que se hace reaccionar con RMA-1118-69. A) La paja de cebada antes, es decir, sin metacrililación tenía una Intensidad de 193. B) La paja de cebada después de la metacrililación tenía una Intensidad de 364. La fluorescencia puede usarse así para probar si el material se ha sometido a un tratamiento de superficie. En este ejemplo, la metacrililación se realizó mediante una reacción de
35 líquido.

La Figura 5 muestra un equipo de laboratorio de injerto en fase gaseosa. El principio del sistema se aplica también a un sistema de producción de cualquier tamaño. El material que se someterá al proceso de recubrimiento de superficie está situado en el lecho fluido mientras que un reactivo en fase gaseosa se dirige a través del lecho fluido
40 desde abajo. La temperatura del reactivo así como del lecho fluido está controlada. Si se desarrolla HCl debido a la unión del compuesto a la superficie del material, este HCl puede ser atrapado por zeolita. El gas/reactivo puede dirigirse de forma continua a través del lecho fluido. El reactor de vidrio vertical está equipado con uniones de ajuste rápido en la parte superior e inferior a las que están unidos los conectores de vidrio sinterizado. La parte superior de la columna está conectada a través de un enfriador a un pequeño soplador de recirculación. A través de una trampa
45 de tamiz molecular de 3 Å para HCl se hacen recircular los reactivos no usados con el gas portador calentado y se hacen burbujear a través de la solución de reactivo de reserva calentada suavemente.

La Figura 6 muestra una planta continua de injerto en fase gaseosa. El material para el recubrimiento de superficie está situado en el lecho fluido mientras que un reactivo en fase gaseosa se dirige a través del lecho fluido desde
50 abajo. La temperatura del reactivo así como la del lecho fluido está controlada. Si se desarrolla HCl debido a la unión del compuesto a la superficie del material, este HCl puede ser atrapado por zeolita. El gas/reactivo puede dirigirse de forma continua a través del lecho fluido. El material para el recubrimiento de superficie puede suministrarse a la planta a través de la "alimentación de sólidos", y puede retirarse del lecho fluido en la parte superior donde entra en el ciclón y puede hacerse recircular en el lecho fluido o bien puede eliminarse como una extracción de sólidos. El
55 material en el fluido puede agitarse. El reactor vertical de acero inoxidable está compuesto por ingeniería química estándar usando operaciones unitarias bien probadas. Comprende un reactor de lecho fluido de al menos 2 m de altura con una alimentación inferior y recirculación de fibra. Los sólidos se separan del gas portador de recirculación y de los reactivos usando un ciclón y se llevan a una espiral que puede eliminar el producto o hacer recircular las fibras según se necesite. A partir del ciclón, el HCl se lleva a la columna de captura de HCl en zeolita y se hace

recircular el reactivo no usado.

La Figura 7 muestra un sistema de injerto asistido por microondas. El material que se tratará con recubrimiento de superficie está situado en el lecho fluido mientras un reactivo en fase gaseosa se dirige a través del lecho fluido desde abajo. La temperatura del reactivo, así como del lecho fluido, está controlada. Cuando se produce HCl durante la reacción puede ser atrapado por zeolita. El gas/reactivo puede dirigirse de forma continua a través del lecho fluido. El material para el recubrimiento de superficie puede suministrarse a la planta a través del suministro de "Alimentación", y puede retirarse del lecho fluido en la parte inferior. El material en el fluido puede agitarse. Los magnetrones se usan para suministrar microondas al interior del recipiente (lecho fluido). El reactor está equipado con dos conjuntos de dobles válvulas para introducción y eliminación de la fibra (manipulación segura de las microondas) y tiene una sección transversal elíptica para mejorar la dispersión de las microondas que irradian desde el cuerno situado en el centro elíptico. El otro centro está ocupado con un material que es transparente a las microondas, por ejemplo, un polímero o un tapón cerámico. Los centros están separados por un múltiplo de la longitud de onda de las microondas. De esta manera puede mantenerse incluso el calentamiento sin puntos nodales de calor intenso evitando así el sobrecalentamiento local de las fibras. Las paletas de agitación levantan el material y aseguran una distribución uniforme de calor y flujo de gas. El nitrógeno o aire portador se hace recircular usando un soplador y lleva el HCl gas formado durante la reacción a un lecho de zeolita de 3 Å que se une al HCl y permite que el reactivo que no ha reaccionado sea devuelto al reactor. La zeolita puede regenerarse de forma continua (no mostrado) mediante arrastre en un bucle externo.

La Figura 8 muestra un equipo para injerto de fibras asistido por microondas continuo. El material para el recubrimiento de superficie se introduce a través del suministro de "alimentación", dirigido por las guías de ondas a través del sistema donde los reactivos se dirigen a través del material por un eje hueco con pequeños orificios para la transferencia en fase gaseosa. Un magnetrón suministra microondas al sistema. Los productos injertados o con tratamiento de superficie pueden obtenerse a partir del sistema tal como se indica en la figura. Aunque no se indica, la temperatura del reactivo así como del material sometido al reactivo en fase gaseosa está controlada. Si se desarrolla HCl debido a la unión del compuesto con la superficie del material, este HCl puede ser capturado, por ejemplo, por zeolita. El gas/reactivo puede dirigirse de forma continua a través del lecho fluido. En la espiral horizontal se transportan microondas en una guía de ondas helicoidal alrededor de un cilindro con ranuras en los puntos nodales de la onda desde donde la energía se dispersa hasta el material en la espiral. La espiral en sí transporta el material de fibra a contracorriente con un flujo de gas inerte que contiene el reactivo de acilación u otro reactivo. El HCl formado durante la reacción es transportado a un lecho de zeolita y absorbido, lo que permite devolver el reactivo no usado al reactor por medio de un soplador. El material se mueve constantemente a través del reactor con un tiempo de residencia de 5 min en la zona de calentamiento.

35 Descargos de responsabilidad

En una realización preferida, el proceso de injerto tal como se describe en la presente memoria descriptiva anterior se realiza sin someter el material que se tratará con recubrimiento de superficie a una solución mientras se realiza el proceso de injerto.

En una realización preferida, el material que recibirá tratamiento de superficie no se somete a cambios químicos adicionales aparte del injerto de los grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo en la superficie.

45 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones de la invención y no deben verse como limitativos de la invención.

50 Abreviaturas:

PEGA= resina de poliacrilamida de polietilenglicol

HMBA= ácido hidroximetilbenzoico

TBTU= tetrafluoroborato de O(1H-benzotrizol-1-il)1,1,3,3-tetrametil-uronio, nº CAS 125700-67-6

55 DIEA= Di-isopropiletilamina.

DCM= Diclorometano

DMF= N,N'-dimetilformamida.

TIPS= triisopropilsilano

LCMS= cromatografía líquida, espectrometría de masas

HPLC= cromatografía líquida a alta presión.

TFA= ácido trifluoroacético

Ejemplo 1

5

Acriloilación en solución: preparación de material de referencia

La acrilación en solución se realizó usando un procedimiento similar al procedimiento para la síntesis de acetoacetatos de celulosa solubles tal como se describe en Edgar K.J., Arnold K.M., Blount W.W., Lawniczak, J.E.,
10 Lowman D.W. *Macromolecules* 1995, 28, 4122-4128.

Se pulverizó paja de cebada en una mezcladora de laboratorio y después se espolvoreó tres veces en un molino para muestras FOSS CYCLOTEC 1093. El tamaño de partícula medio del polvo fue de 36 a 360 a 590 μm . La paja de cebada espolvoreada tres veces (5 g) se recogió en un matraz de base redonda de 500 ml con un embudo de
15 decantación. Se añadió diclorometano (DCM) seco en 30 ml seguido por la adición de trietanolamina (TEA) (13,02 ml, 93,75 mmol). Se mantuvo la mezcla de reacción en argón y se enfrió en un baño de hielo. Se añadió cloruro de metacrilato (9,027 ml, 93,75 mmol) gota a gota en 30 min. Después de 1 h de agitación a 0°C, se retiró el baño de hielo y se agitó la mezcla de reacción a (22°C) durante toda la noche. Después de reaccionar durante toda la noche, se enfrió la mezcla de reacción en un baño de hielo y se añadió metanol gota a gota (30 mL) en 15 min. Se filtró la
20 mezcla de reacción y se lavó el producto con metanol, agua, etanol y DCM. Se secó el producto (4,3 g) en alto vacío.

Se usó un procedimiento similar para preparar acrilato/metacrilato de celulosa con la excepción de que se usó celulosa cristalina en lugar del polvo de cebada y se usó cloruro de acrilato cuando se consideró apropiado.

25 Se usó un procedimiento similar para preparar acrilato/metacrilato de celulosa así como metacrilato de fibra de coco.

En lugar de paja de cebada pulverizada se usó celulosa cristalina (Sigma-Aldrich) o fibra de coco. La fibra de coco se cortó en pedazos de 3-5 mm usando tijeras antes de la reacción de metacrilación. En la figura 1a se muestra una representación esquemática de la reacción realizada en solución.

30

En la figura 1b se muestra una representación esquemática de la reacción correspondiente realizada en fase gaseosa.

Ejemplo 2

35

En el ensayo de reología descrito a continuación pueden usarse láminas de material, por ejemplo, láminas de polímero producidas con materiales con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva.

40 Ensayo de reología

Se cortan láminas de material, por ejemplo, láminas de polímero preparadas a partir de materiales con recubrimiento de superficie mediante la técnica de injerto en fase gaseosa descrita en la presente memoria descriptiva en forma de disco para los ensayos usando una máquina de sierra. Estos discos se someten a ensayo en un reómetro de tipo de
45 placas paralelas, NRM-2000, de Nippon Rheology Ki-Ki Co. Ltd. El radio de placa es $R = 2 \times 1$ cm. Los ensayos se realizan en diferentes frecuencias angulares que varían entre $0,031$ y $37,7$ rad/s. Todas las medidas se toman a 185°C. La amplitud de la tensión se mantiene constante al 10%. La velocidad de cizallamiento constante aplicada en flujo oscilatorio de las muestras se varía en cinco etapas como $0,1$, $0,05$, $0,1$, $0,5$ y $1,0$ s⁻¹.

50 Ejemplo 3

Ejemplo 3a

Metacrilación en fase de vapor

55

En lugar de usar el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, puede prepararse también un material, por ejemplo, un material de fibra vegetal y virutas o polvo de material vegetal mediante una reacción en fase de vapor.

La metacrilación en fase de vapor fue realizada en una escala de 1 g, sin embargo la reacción también puede

realizarse a mayor escala. La celulosa microcristalina se tomó en una jeringa de polipropileno y se tapó usando otra jeringa de vidrio sinterizado. La configuración se mantuvo a 80°C en un baño de arena y se hicieron pasar vapores de cloruro de metacrililo. El cloruro de metacrililo se tomó en un matraz de base redonda de 500 ml con un burbujeador. Se hizo pasar una corriente lenta de argón seco a través del matraz mantenido a 60°C. La salida se hizo pasar a través de una trampa de congelación enfriada en una mezcla de acetona y hielo seco. Después de 6 h, se interrumpió la reacción y se transfirió el producto a un embudo sinterizado y se lavó con metanol, agua, etanol y DCM. El producto se secó en alto vacío. (Rendimiento 1,15 g).

En lugar de celulosa, en este procedimiento puede usarse paja de cebada pulverizada y/o fibra de coco.

10

Ejemplo 3b

Metacrililación en fase de vapor: curso temporal

15 La metacrililación en fase de vapor se realiza en una escala de 2 g. La mezcla de cloruro de metacrililo y acetato de etilo (1:1) se evaporó en un matraz de base redonda de 500 ml provisto de un burbujeador con una corriente lenta de aire seco, se pasó a través del matraz que se mantuvo a 60°C. La celulosa microcristalina en una jeringa de polipropileno provista de un tapón de vidrio sinterizado en los dos extremos se mantuvo a 80°C en un baño de arena mientras se hicieron pasar vapores de cloruro de metacrililo a su través. El reactivo no usado se atrapó en un dedo frío. Se dejó continuar la reacción durante 6 h. Cada hora se tomaron muestras de 100 mg. Todas las muestras se analizaron mediante el ensayo de fluorescencia del ejemplo anterior. La reacción era cuantitativa después de 1 h de disminución lenta de la intensidad de fluorescencia con exposición extendida al calor.

Con el fin de obtener un curso temporal más preciso de la reacción, se realizó un segundo experimento igual al anterior a 85°C y se tomaron muestras a 5, 20, 35, 50 y 65 min. Se lavó la muestra analítica de las fibras con metanol, agua, etanol y DCM. De acuerdo con la determinación de la fluorescencia por el ensayo de fluorescencia del ejemplo anterior la reacción se completó en 20 min a esta temperatura.

En un experimento separado, se desagregaron fibras de celulosa de pulpa de papel y se secaron en alto vacío durante un día. Se realizó una metacrililación en fase de vapor en estas fibras (1 g) tal como se describe anteriormente durante 20 min a 6 h. La estimación de la fluorescencia muestra un máximo de incremento del nivel de fluorescencia comparado con una muestra en blanco después de 20 min.

Ejemplo 3c

35

Metacrililación en reactor a escala de laboratorio

Se pesan fibras de paja de cebada microdimensionadas (50 g, tratadas con NaOH al 0,32% a 80°C, lavadas y secadas) en la columna ensamblada del equipo a escala de laboratorio del injerto en fase gaseosa y se purga el nitrógeno a su través. Se calienta la columna y el gas a 80°C y se arranca el soplador. Se inyecta el cloruro de metacrililo en el acetato de etilo. En un ensayo se recuperaron partes alícuotas del producto a 5, 15, 30 min, 1, 2, 3, 4 y 5 h. Después de 15 min la reacción se completa de acuerdo con la determinación de fluorescencia usando el ensayo de tetrametil-rodamina descrito anteriormente. El tiempo de reacción se mantiene por tanto a 20 min con precalentamiento. Se retira el exceso de reactivo purgando con nitrógeno durante 10 min con enfriamiento voluntario. Se lava detenidamente una muestra analítica de las fibras con metanol, agua, etanol y DCM y se seca. Se analiza el grado de derivatización del producto y la incorporación de metacrilato grupos es equivalente a la obtenida en reacciones en solución optimizadas.

Ejemplo 3d

50

Metacrililación a gran escala en reactor de lecho fluido

Se llena el reactor con nitrógeno. Se suministran fibras de paja de cebada microdimensionadas (3 m²) en el reactor de lecho fluido a través de la espiral inferior mientras se usa la recirculación para mantener un lecho fluidizado. Se calienta el gas y se añade cloruro de metacrililo para mantener una atmósfera saturada. Después de 20 min se alcanza el equilibrio de la reacción y se eliminan las fibras en la espiral inferior para extracción de sólidos mientras se añaden nuevas fibras en la entrada a una velocidad de 9 m²/h. Se enfrían las fibras y se retira el exceso de reactivo mediante un contraflujo de nitrógeno o aire a través de las fibras recuperadas. Se lava detenidamente una muestra analítica de las fibras con metanol, agua, etanol y DCM y se seca. Se analiza el producto usando el ensayo

de tetrametil-rodamina descrito anteriormente y la derivatización es comparable a la obtenida en el equipo a escala de laboratorio.

Ejemplo 3e

5

Metacriloilación en fase gaseosa de fibras en condiciones de microondas

A) Se llevó a cabo un experimento a escala de laboratorio en un vial de reacción de 5 mL en un instrumento de microondas Liberty haciendo pasar N_2 portador de vapor de cloruro de metacrililo a través de polvo de celulosa (2 g). Cuando se alcanzó el equilibrio con el vapor se calentó el vial a $90^\circ C$ durante 5 min. Se lavó el material detenidamente con metanol, agua, etanol y DCM. Se secó y se estimó que el grado de reacción era casi cuantitativo mediante la técnica basada en fluorescencia anterior.

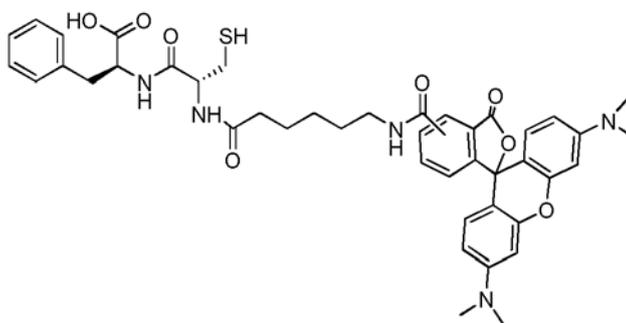
B) Primero se purga con gas nitrógeno el reactor de microondas vertical presentado en el dibujo anterior y se llena con polvo de paja de cebada molido seco con un tamaño de partícula medio de 300 micrómetros. Se calienta el reactor a $80^\circ C$ usando microondas a la vez que se hace pasar reactivo de cloruro de metacrililo (10% en acetato de etilo) añadido a través del tubo de reactivo y distribuido por el gas portador a través de una entrada de tubo perforada en la parte inferior del reactor. La temperatura de las zonas de calentamiento se mantiene a un máximo de $90^\circ C$ mientras se introducen las fibras y se eliminan a una velocidad que asegura 10 min de tiempo de residencia medio en el reactor. Se enfrían las fibras y se retira el exceso de reactivo mediante un contraflujo de nitrógeno o aire a través de las fibras recuperadas. Se recupera una muestra analítica de las fibras y se lava detenidamente con metanol, agua, etanol y DCM. Se seca la muestra y el grado de reacción estimado es casi cuantitativo usando el ensayo de tetrametil-rodamina basado en fluorescencia anterior.

C) Primero se purga con gas nitrógeno el reactor de microondas horizontal presentado en el dibujo anterior. Se calienta el reactor a $80^\circ C$ usando microondas mientras se hace pasar reactivo de cloruro de metacrililo (10% en acetato de etilo) añadido a través del tubo de reactivo y distribuido por el gas portador a través de un eje perforado en la espiral del reactor. Se añade el polvo de paja de cebada molido seco con un tamaño de partícula medio de 300 micrómetros a través de la entrada hasta que se llena la espiral. La temperatura en la zona más caliente de la espiral del reactor cerca del magnetrón se mantiene a un máximo de $90^\circ C$. Las fibras se introducen y se eliminan a una velocidad que asegura 10 min de tiempo de residencia medio en el reactor. Se enfrían las fibras y se retira el exceso de reactivo por un contraflujo de nitrógeno o aire a través del producto de fibras derivatizado. Se recupera una muestra analítica de las fibras y se lava detenidamente con metanol, agua, etanol y DCM. Se seca la muestra y se estima que el grado de reacción es casi cuantitativo usando el ensayo de tetrametil-rodamina basado en fluorescencia anterior.

Ejemplo 4

Estimación de dobles enlaces en la superficie de fibras de celulosa: grado de metacriloilación

40



Se acopló tetrametil-rodamina a 6-aminohexanoil-L-Cys(Trt)-L-Phe-HMBA-PEGA, (HMBA = hidroximetilbenzamida) usando el procedimiento de activación TBTU. Se retiró la protección con TFA, H_2O , triisopropilsilano y etanodiol; 98,5, 0,5, 0,5 y 0,5%. Se lavó detenidamente la resina, se trató con DIEA/DMF (5%) y se lavó. Se secó la resina y se escindió el péptido con el 0,1% de NaOH durante 2 h, se filtró el producto y se lavó la resina con NaOH 0,1 M. Se neutralizaron el filtrado y los lavados con HCl (1 M) y se liofilizó. La HPLC del producto mostró sólo los dos isómeros

del fluoróforo (carboxilato 5 y 6) y se usó sin purificación adicional para el marcado de dobles enlaces por adición de Michael.

Se hizo reaccionar los dobles enlaces en las fibras con modificación en superficie con una solución diluida (pero en exceso) del fluoróforo. Se pesó una muestra en blanco y una muestra de celulosa metacrililada (25 mg) en una jeringa sinterizada, se lavó con PBS y con TCEP (0,1 M) para reducir los enlaces disulfuro accesibles. Se hicieron reaccionar las fibras en PBS (250 mL) con 150 microgramos del tinte en 15 mL de DMF. Se dejó la reacción durante 3 h con agitación ocasional. Se eliminaron los reactivos con lavado y se comparó la muestra en blanco y las muestras metacrililadas con microscopio de fluorescencia y se determinó la fluorescencia cuantitativamente. La fluorescencia de la muestra metacrililada (Reading 3300) fue 11 veces superior a la muestra del sustrato que carecía de metacrililación y se trató de la misma manera.

Determinación de grado de metacrililación

Se hace reaccionar el grupo tiol libre en el tinte preparado en el ejemplo anterior con los dobles enlaces en la paja de cebada o celulosa con modificación de superficie. Se produce así una fluorescencia aumentada en comparación con la fibra/celulosa no modificada. Se mide la intensidad de la fluorescencia con un microscopio de fluorescencia registrando los valores de fluorescencia relativa a partir de imágenes usando el software de imágenes Metamorph.

En un experimento típico, se pesan celulosa metacrililada y una celulosa de muestra en blanco (25 mg) en jeringas separadas de 5 mL provistas de filtro de vidrio poroso. Las muestras se lavan dos veces con tampón PBS (250 µl, 0,1 M) que contiene TCEP (0,1 M). Se añade el tampón de reacción PBS (250 µl) a la muestra seguido por adición de solución de reserva de tinte (10 µg/µl) en DMF (15 µl). Se mezcla detenidamente la mezcla de reacción y se deja a temperatura ambiente con agitación ocasional durante 3 h. Se lavan las muestras con agua y DMF, se mantienen en DMF durante toda la noche y se lavan adicionalmente con agua y se dejan en agua durante toda la noche con un lavado final con agua. Se transfieren las muestras a una placa de valoración de 8 pocillos (500 µl de agua) y se miran al microscopio de fluorescencia (microscopio invertido ZEISS AXIOVERT 200M). Se registran las imágenes de la muestra en blanco y las muestras en condiciones idénticas y se analizan usando el entorno de series MetaMorph Meta Imaging (Molecular Devices).

30

Ejemplo 5

Estudio de biodegradabilidad

Los ensayos se realizan para determinar si puede producirse la biodegradación de materiales poliméricos y otros componentes orgánicos en el producto de plástico y opcionalmente también para mejorar la comprensión del mecanismo de degradación.

Los procedimientos de ensayo son procedimientos estándar para evaluar la compostabilidad de plásticos ambientalmente degradables y se describe adicionalmente en

Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastics; American Society for Testing and Materials (ASTM) D 6002 - 96 (Reapproved 2002).

Los números del procedimiento de ensayo se refieren también al estándar mencionado anteriormente.

Además se hace referencia a "Test methods and standards for biodegradable plastics: K. J. Seal In chemistry and technology of biodegradable polymers: Ed. G. J. L. Griffin. Pub. Blackie Academic & Professional, UK @ 1995".

La biodegradación se basa en la producción de dióxido de carbono. Para determinar la biodegradabilidad de los materiales poliméricos, las subunidades monoméricas del polímero y otros componentes orgánicos pueden usarse los siguientes procedimientos de ensayo:

Ejemplo 5a

55

Procedimiento de ensayo D 5209 (ensayo de Sturm). Este procedimiento de ensayo acuoso usa una muestra nueva de lodos de aguas residuales activados que han sido aireados, homogeneizados y sedimentados. Como inóculo se usa el sobrenadante. Contiene principalmente una población bacteriana mixta que promueve la rápida biodegradación en condiciones mesófilas. El metabolismo de los materiales de ensayo produce CO₂, que es

atrapado en solución alcalina y cuantificado por valoración. La duración del ensayo es de 30 días si no se indica lo contrario. Sin embargo, es posible realizar el ensayo con una duración de ensayo extendida si se reinocula el medio. Un resultado positivo (recuperación de al menos el 60% del CO₂ teórico después de 30 días) indica que el material también experimentará biodegradación en un entorno de compostaje.

5

Un resultado negativo se confirma por un ensayo de compostaje termófilo en laboratorio tal como el Procedimiento de ensayo D 5338. La contribución de la degradación no microbiana se cuantifica incluyendo controles estériles o tóxicos y comparando los cambios en el peso o la masa molecular.

10 Ejemplo 5b

Ensayo de contacto con el suelo (Procedimiento de ensayo D 5988). Este ensayo estático usa una matriz definida de arena/tierra/compost maduro para proporcionar un conjunto de bacterias mesófilas y termófilas y hongos. La biodegradación se mide de un modo semejante al ensayo de Sturm, basándose en la cantidad de carbono del material convertido en carbono gaseoso (CO₂). Los materiales fácilmente biodegradables pueden cribarse en 30 a 60 días. La recuperación del 60% + de CO₂ teórico después de 60 días se considera un resultado positivo. Un resultado negativo debería confirmarse en condiciones de compostaje termófilas (Procedimiento de ensayo D 5338).

15

Ejemplo 5c

20

El siguiente procedimiento de ensayo se usa para establecer la velocidad de biodegradación de un material polimérico en un entorno de compostaje.

25

El procedimiento de ensayo D 5338 se usa para establecer la biodegradabilidad de un material polimérico en un entorno de compostaje. La biodegradabilidad del material se basa en la cantidad de carbono del material recuperado como carbono gaseoso (CO₂) con respecto a la cantidad de carbono del material añadido originalmente al compost. Las velocidades de biodegradación o puntos de valoración deben compararse con los materiales de referencia descritos a continuación.

30

Si se obtiene un resultado negativo, se someten a ensayo los controles descritos en el procedimiento de ensayo o bien se repite el procedimiento de ensayo con una dosis inferior más cercana a los niveles de uso sobre el terreno.

35

Los productos o materiales poliméricos pueden compararse en condiciones idénticas con los materiales de referencia naturales de los que se sabe que son biodegradables en un entorno de compostaje como, por ejemplo, celulosa o almidón. Otros materiales considerados biodegradables en este contexto son el roble, el arce y las hojas de maíz y el papel kraft. La película de polietileno no modificada, usada normalmente para recoger los desechos de jardín, se considera en este contexto un material de referencia negativo.

40

La recuperación de todo el carbono del material como carbono gaseoso (CO₂) puede no ser práctica debido a la incorporación de carbono del material en la biomasa microbiana o en sustancias húmicas estables. Así, el CO₂ recuperado debe compararse con el CO₂ recuperado de los controles positivos y negativos. Una tasa de recuperación de CO₂ (es decir, % de CO₂ recuperado del total posible) de al menos el 50%, preferentemente al menos el 60%, más preferentemente al menos el 70%, más preferentemente aún al menos el 80% de la tasa de recuperación de CO₂ del control positivo se considera un resultado positivo y dichos materiales se consideran

45

biodegradables de acuerdo con la invención.

La duración del ensayo es de 45 días si no se indica lo contrario, pero puede prolongarse para simular las condiciones de campo.

50 Ejemplo 5d

Ensayos de enterramiento en el suelo

55

El material polimérico que se someterá a ensayo se entierra en lechos de tierra preparados en el laboratorio usando tierra tamizada estándar. Los lechos de tierra se acondicionan normalmente durante hasta 4 semanas antes de su uso y pueden suplementarse con fertilizante orgánico para estimular la formación de una flora microbiana activa. Los lechos de tierra que contienen las muestras se incuban a una temperatura constante entre 28 días y 6 meses. El contenido de humedad se fija en el 30-40%. Las muestras se retiran para la evaluación de los cambios en sus propiedades tales como pérdida de peso, cambios en la resistencia mecánica o exploración microscópica para

evaluar los daños en la superficie y analizar la presencia y la naturaleza del crecimiento microbiano.

Ejemplo 9

5 Metacriloilación

La Fig. 1b muestra un esquema de reacción para un procedimiento preferido de metacriloilación de acuerdo con la presente invención.

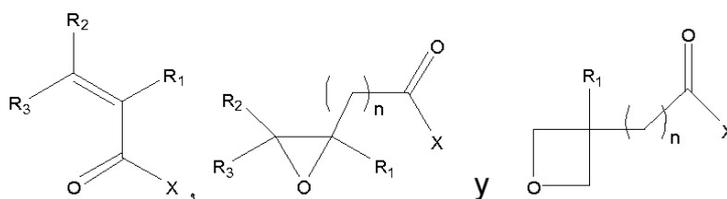
- 10 El procedimiento es útil para preparar el injerto de grupos acilo, grupos sililo y/o grupos alquilo tal como se describe en la presente memoria descriptiva en un material, por ejemplo, un material de fibra vegetal. Para la preparación del material de fibra vegetal se proporciona una fibra vegetal, por ejemplo, virutas de cualquiera de las plantas mencionadas en la presente memoria descriptiva.
- 15 El material, por ejemplo, celulosa/material vegetal/fibra vegetal se seca primero en una corriente de aire seco y a continuación se trata con reactivos de acilación, sililación y/o de alquilación en fase gaseosa y un gas portador, por ejemplo, nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 80°C. El producto se caracteriza mediante ensayo de tinte de fluorescencia.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recubrimiento de superficies hidroxiladas de un material con al menos un reactivo de acilación para proporcionar grupos acilo en la superficie del material, donde dicho procedimiento es un proceso en seco y donde dicho procedimiento comprende las etapas de

a) suministro de un material que consiste en fibra vegetal en forma de un polvo,

b) suministro de al menos un reactivo seleccionado de entre un reactivo de acilación seleccionado de entre el grupo de compuestos de la fórmula



donde X se selecciona de entre el grupo que consiste en

15

- un halógeno,
- OTf,
- OMs,
- Anhídrido carbónico mezclado,

20 - Anhídrido mezclado,

- imidazolio

donde R₁, R₂ y R₃ del reactivo de acilación se seleccionan de entre H, grupos arilo, alquilo y alquenilo con un peso molecular de menos de 150; y n = 0-3,

25

c) puesta en contacto de dicho material de fibra vegetal con al menos uno de dichos reactivos de acilación, donde dicho reactivo se mantiene en fase gaseosa, y

d) obtención de un material que en la superficie comprende restos unidos en -O de forma covalente que comprenden un grupo acilo.

30

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde R₁, R₂ y R₃ del reactivo de acilación se seleccionan de entre H, alquilo C₁₋₃ y alquenilo C₁₋₃.

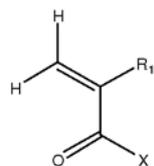
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde X se selecciona de entre el grupo que consiste en

35

- un halógeno,
- Anhídrido carbónico mezclado, y

40 - Anhídrido mezclado.

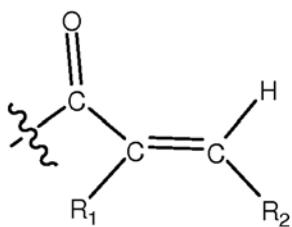
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el reactivo de acilación se selecciona de entre el grupo de fórmula



45

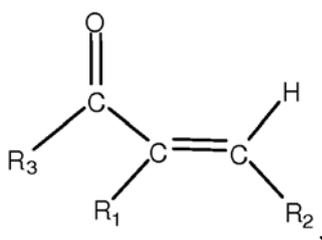
donde X = F, Cl o Br, y R₁ = H o CH₃.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los reactivos son cloruro de metacrilóilo (C₄H₅ClO) y/o cloruro de acrilóilo (C₃H₃ClO).
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la puesta en contacto del o de los reactivos con el material de la etapa c) es un proceso en seco.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el reactivo o reactivos de acilación se convierten en un gas que, en un gas portador, se dirige por el material durante un periodo de tiempo suficiente para recubrir la superficie del material.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el gas portador se selecciona de entre el grupo de nitrógeno, oxígeno, argón.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el HCl producido en el proceso en que el grupo acilo se conecta con el material de fibra vegetal se elimina.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, donde el HCl es atrapado por zeolita.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar un material unido en -O de forma



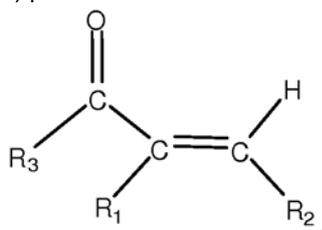
covalente a $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$, donde R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en -H, alquilo C₁₋₃ y alquenoilo C₁₋₃, donde dicho procedimiento comprende las etapas de

- a) suministro de un material que consiste en fibra vegetal en forma de un polvo;
- b) suministro de un compuesto de la fórmula



- donde R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en -H, alquilo C₁₋₃, y alquenoilo C₁₋₃, y R₃ se selecciona de entre el grupo que consiste en haluro o haluro de alquilo,

- c) puesta en contacto de dicho material de fibra vegetal que comprende celulosa con dicho compuesto de la fórmula



- donde dicho compuesto se mantiene en fase gaseosa.

12. Un procedimiento de preparación de una red de polímeros, donde dicho procedimiento comprende las etapas de
- 5 a) preparación de un material recubierto de fibra vegetal de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y
b) anclaje del material recubierto de fibra vegetal en redes de polímeros formadas por polimerizaciones de radicales o polimerizaciones de apertura de anillos catalizadas por aniones o cationes.
- 10 13. Un procedimiento de preparación de un producto, donde dicho procedimiento comprende las etapas de
- a) preparación de un material recubierto de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11; y
15 b) mezclado del material con un plástico; y
c) formación en un producto.
14. Un material con recubrimiento de superficie donde el material se somete a recubrimiento de superficie de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 15. Un elemento producido a partir de un material con recubrimiento de superficie de acuerdo con la reivindicación 14.
16. El elemento de acuerdo con la reivindicación 15, donde el elemento es impermeable al agua.
- 25 17. El elemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, donde el elemento se selecciona de entre el grupo de recipientes, materiales de construcción, muebles, interiores para la industria de automóviles, material de almacenamiento de comida.

Fig. 1a

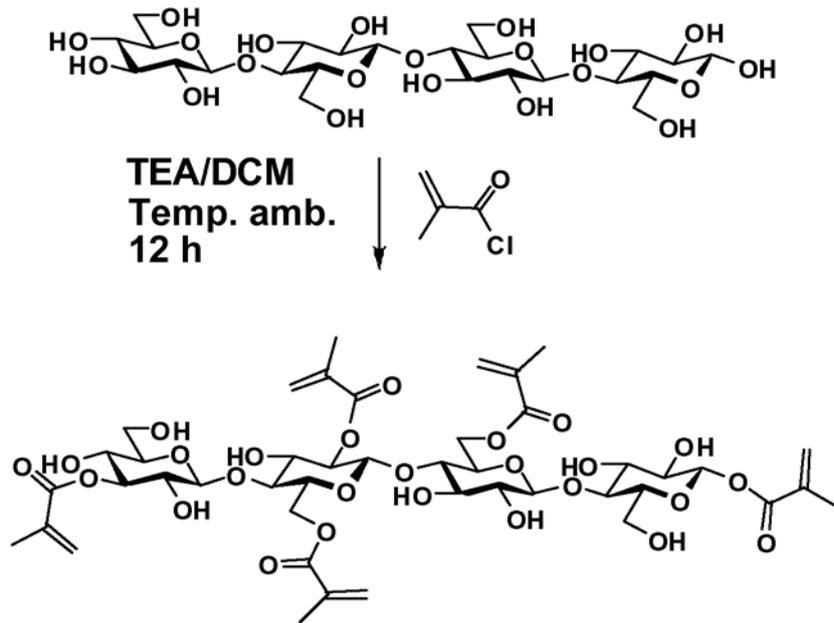


Fig. 1b

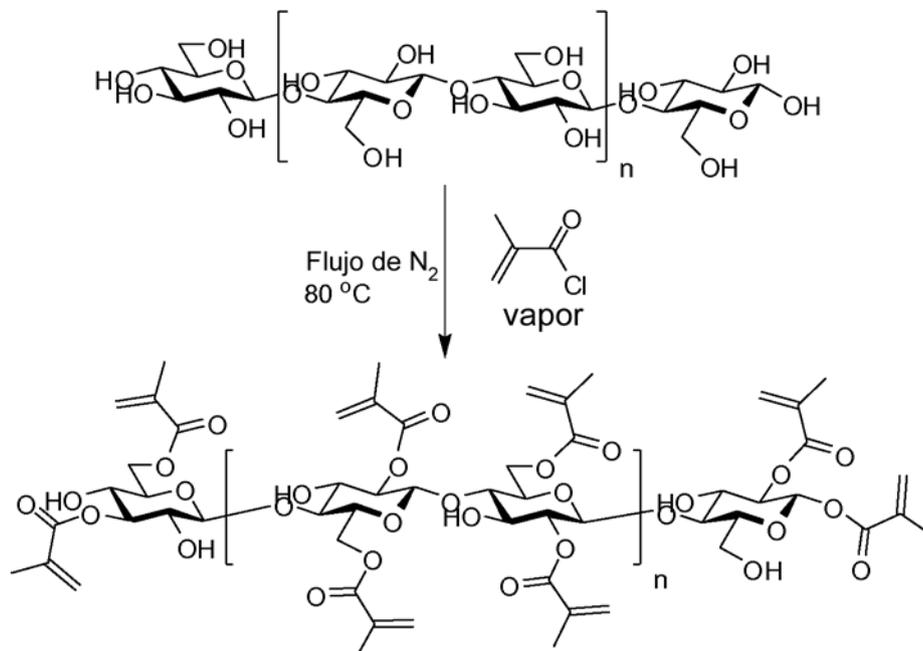


Fig. 2

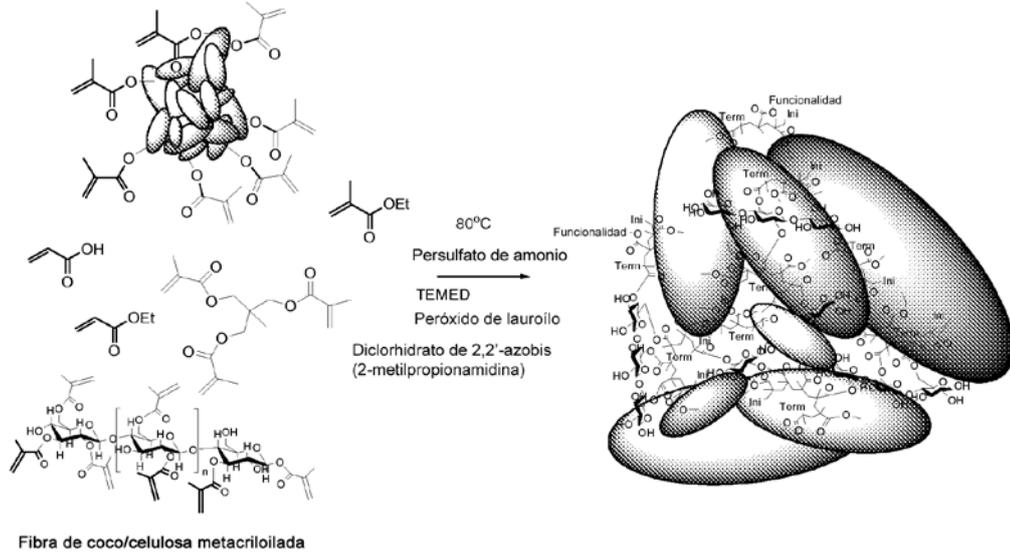


Fig. 3

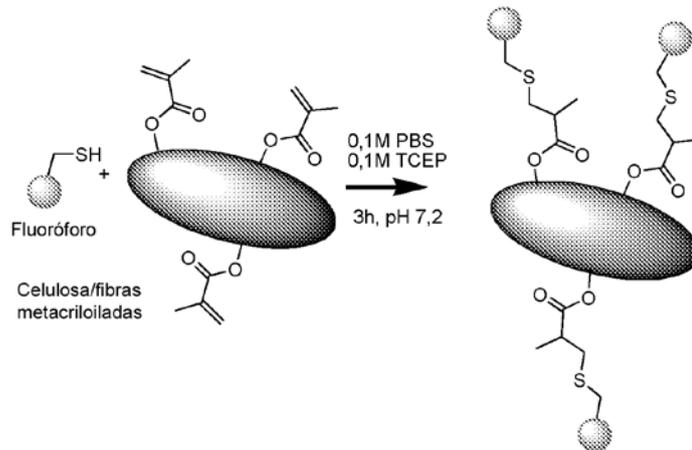


Fig. 4

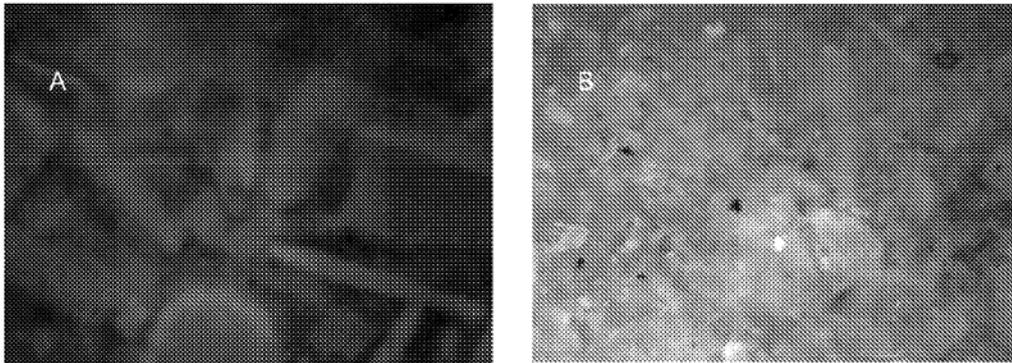


Fig. 5

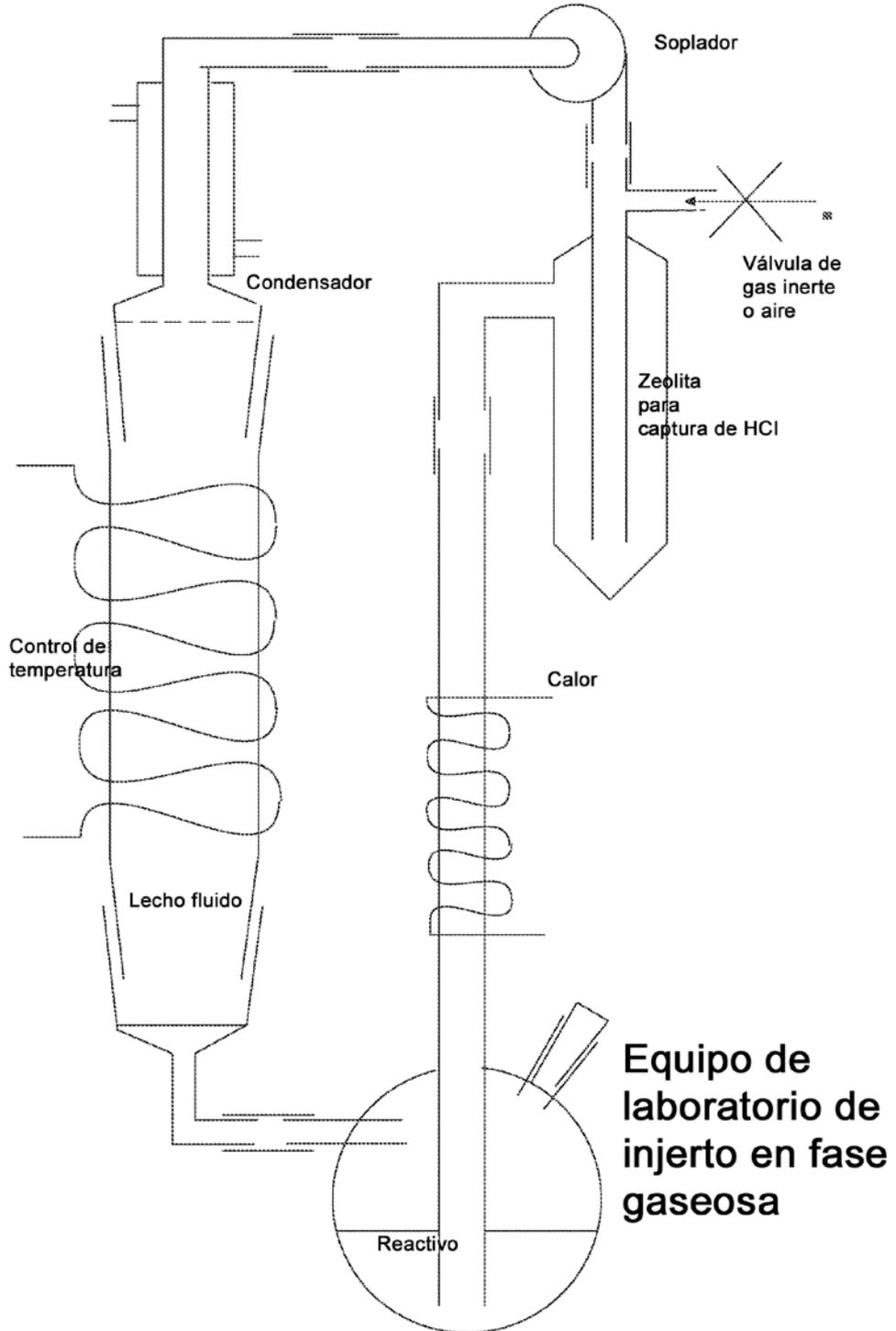


Fig. 6

Planta continua de injerto en fase gaseosa

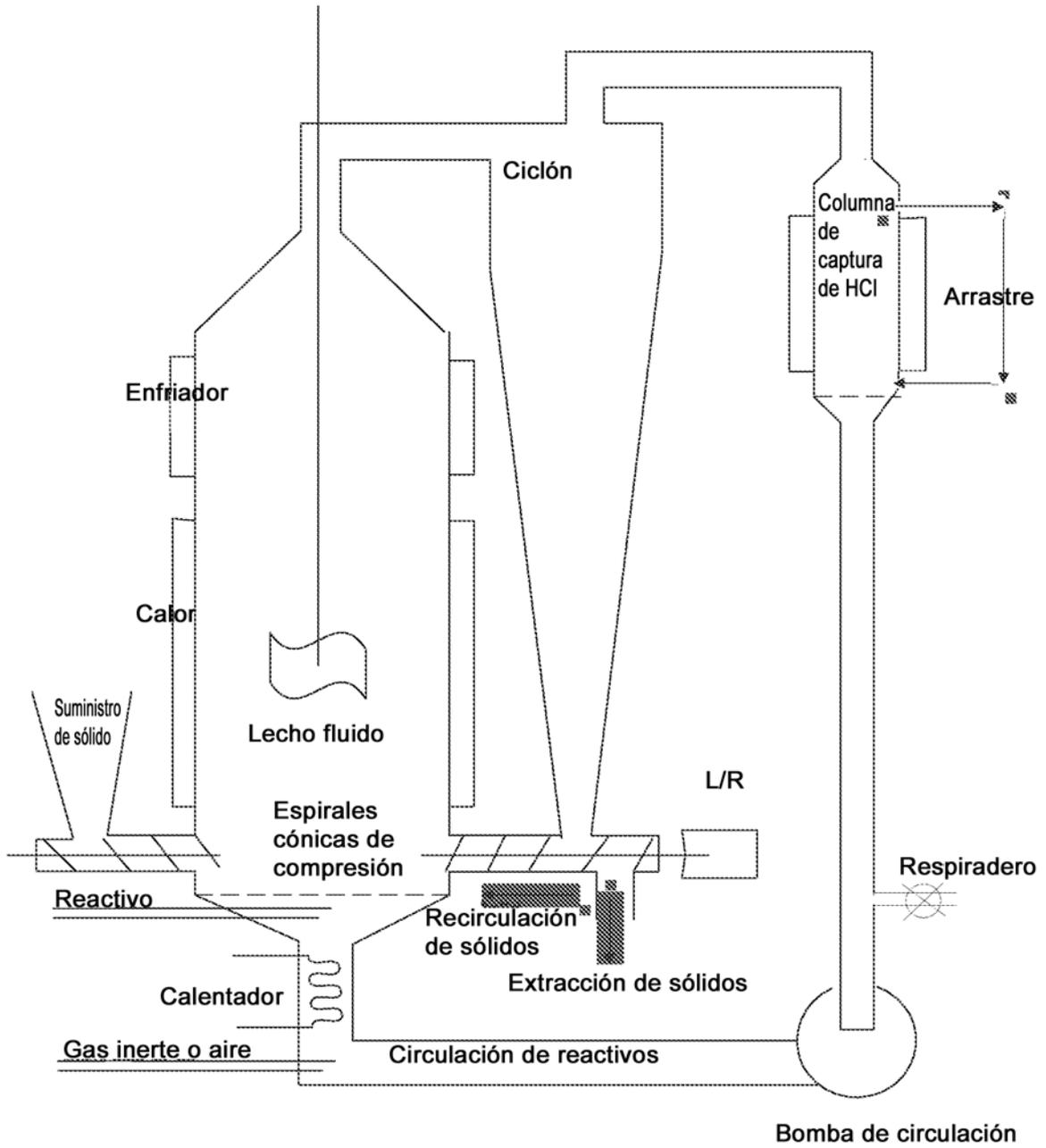


Fig. 7

Injerto asistido por microondas

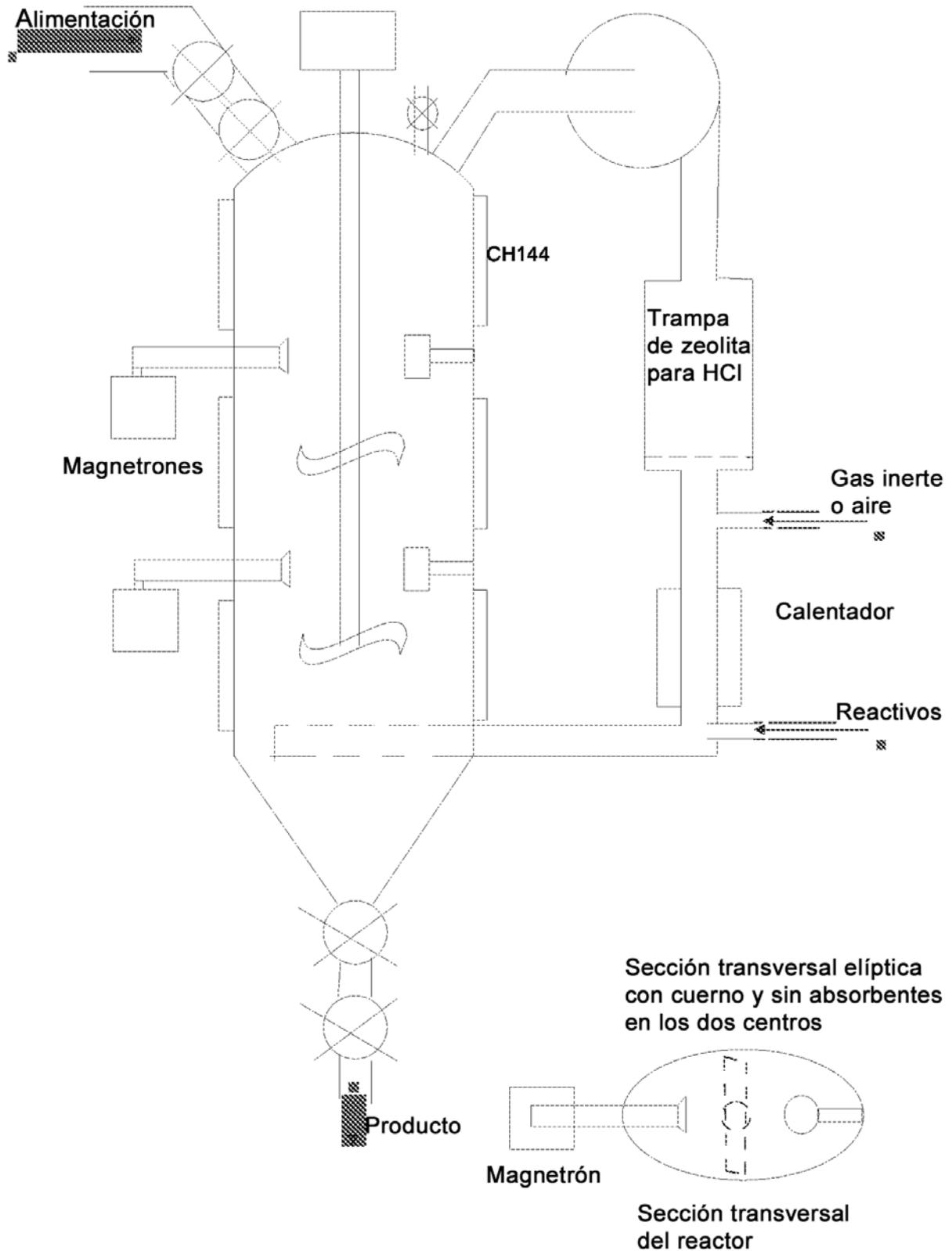


Fig. 8

Equipo para inyecto continuo de fibras asistido por microondas

