

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 645**

51 Int. Cl.:

D21H 25/04	(2006.01) D21H 17/11	(2006.01)
C03C 17/00	(2006.01) D21H 17/14	(2006.01)
C03C 17/28	(2006.01) D21H 17/17	(2006.01)
D21H 25/06	(2006.01) D21H 17/25	(2006.01)
D06M 13/00	(2006.01) D21H 17/00	(2006.01)
D06M 13/184	(2006.01) D21H 19/10	(2006.01)
D06M 13/248	(2006.01) D21H 19/14	(2006.01)
D06M 15/05	(2006.01)	
D21H 17/08	(2006.01)	
D21H 17/09	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014** **PCT/FR2014/051797**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015** **WO15011364**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014** **E 14790133 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018** **EP 3024978**

54 Título: **Procedimiento de formación de una capa hidrófoba**

30 Prioridad:

26.07.2013 FR 1357375

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

14.09.2018

73 Titular/es:

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(100.0%)
46 avenue Félix Viallet
38000 Grenoble, FR**

72 Inventor/es:

**MISSOUM, KARIM;
BRAS, JULIEN y
BELGACEM, NACEUR**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 681 645 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de formación de una capa hidrófoba

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud internacional n.º PCT/FR2014/051797, presentada el 11 de julio de 2014, que reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente francesa FR13/57375, presentada el 26 de julio de 2013, e incorpora las divulgaciones de cada solicitud como referencia.

ANTECEDENTES

- 10 La presente invención se refiere a un procedimiento de formación de una capa hidrófoba sobre un sustrato.

DISCUSIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 15 Generalmente, a menudo se desea formar sobre un sustrato una capa fuertemente hidrófoba para limitar su interacción con agua (por ejemplo, en textiles y parabrisas). Más particularmente, puede desearse formar tal capa sobre papel para darle propiedades hidrófobas, siendo el papel naturalmente hidrófilo.

- 20 Para conseguir este resultado, puede modificarse químicamente la superficie, o bien usar una pasta de recubrimiento. Son ejemplos de pastas de recubrimiento usadas actualmente las mezclas de aglutinantes tales como látex (acrílico o de estireno-butadieno) o polímeros hidrosolubles (almidón, CMC, PVA, caseína) y cargas pigmentarias que pueden ser minerales (carbonato de calcio molido o precipitado, caolín, talco, TiO₂) u orgánicas. Pueden añadirse también ciertos aditivos tales como dispersantes, abrillantadores ópticos, antiespumantes, insolubilizantes, lubricantes, etc. En el caso de pastas de recubrimiento, se usan también polímeros fluorados. En 25 todos los casos, tales pastas son no transparentes y no tienen un origen biológico, lo que limita sus aplicaciones.

Es también conocido proteger, sellar o colorear sustratos de papel, para recubrirlos con una capa de microfibras de celulosa, MFC o celulosa microfibrilada, con solo una carga añadida.

- 30 Sin embargo, los diversos procedimientos de formación y deposición de capa hidrófoba descritos anteriormente tienen las desventajas de ser relativamente complejos y/o tener características de hidrofobia no óptimas.

RESUMEN

- 35 Se desea aquí simplificar y mejorar las características de hidrofobia de una capa de protección hidrófoba.

Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento de formación de una capa hidrófoba formadora de película sobre un sustrato, que comprende:

- 40 - formar una suspensión acuosa de nanofibras de celulosa, NFC, donde las NFC tienen un diámetro en el intervalo de 10 a 200 nm,
 - formar, en agua con un disolvente inmiscible con agua que tiene una temperatura de evaporación menor que la del agua, una nanoemulsión catiónica que contiene un tensioactivo de una sustancia capaz de formar enlaces covalentes con la celulosa, donde las micelas de la nanoemulsión tienen dimensiones del mismo orden de magnitud que dicho diámetro.
 45 - mezclar la suspensión y la nanoemulsión para formar una mezcla resultante de la adsorción de dicha sustancia por las NFC:
 - recubrir un sustrato con dicha mezcla; y
 - ejecutar un templado capaz de injertar dicha sustancia sobre las NFC.

- 50 Según una realización, se selecciona dicha sustancia de entre el grupo que comprende DAC, ASA, cloruro de acilo, isocianato graso, ácido carboxílico graso, tiocianato y anhídrido graso, y se selecciona dicho disolvente de entre el grupo que comprende: cloroformo, DMF, diclorometano, pentano, hexano y etiléter,

Según una realización, dicha sustancia es DAC y dicho disolvente es cloroformo.

- 55 Según una realización, el sustrato es papel, cartón, vidrio, un material textil o plástico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 60 Se discutirán los rasgos y ventajas anteriores y otros con detalle en la siguiente descripción no limitante de realizaciones específicas en relación con los dibujos adjuntos, entre los que:

- La FIG. 1 ilustra etapas sucesivas de fabricación de una nanoemulsión de DAC;
 La FIG. 2A ilustra etapas sucesivas de formación de una solución de NFC-DAC; y
 la FIG. 2B muestra el aspecto de los productos obtenidos en las diversas soluciones discutidas en la FIG. 2A;
 5 la FIG. 3 ilustra etapas sucesivas de recubrimiento de un sustrato con una capa de NFC-DAC hidrófoba; y
 la FIG. 4 muestra una capa hidrófoba de recubrimiento de un sustrato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 10 Generalmente, se proporciona aquí formar una capa hidrófoba formadora de película mezclando una nanoemulsión de un dímero de alquilceteno, actualmente llamado DAC, con nanofibras de celulosa.

- La FIG. 1 muestra etapas de la formación de la nanoemulsión de DAC. Se usa como material inicial, por un lado, una solución de DAC en cloroformo, CHCl_3 , (bloque 1) y por otro lado un tensioactivo catiónico disuelto en agua
 15 (bloque 3). El tensioactivo es, por ejemplo, bromuro de tetradeciltrimetilamonio (BTMA). Se mezclan las dos soluciones (bloque 5) con agitación con ultrasonidos, por ejemplo durante una pluralidad de minutos. Se desea aquí obtener micelas que tengan un diámetro en el intervalo de 50 a 400 nm, y la experiencia muestra que pueden obtenerse con una buena reproducibilidad y una baja distribución dimensional (menor del 10 %). Después de esto (bloque 7), se ejecuta calentamiento a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, por ejemplo 70 °C, para
 20 evaporar el cloroformo. Se obtiene por tanto una nanoemulsión, NE, de micelas de DAC ligadas con tensioactivo, estando cargadas positivamente las micelas.

- Se mezcla entonces, como se ilustra en la FIG. 2, la nanoemulsión, NE, (bloque 11) obtenida después de las etapas descritas en el ejemplo de la FIG. 1 en suspensión de agua (bloque 13) con una suspensión acuosa de nanofibras
 25 de celulosa, NFC. Las nanofibras de celulosa tienen un diámetro menor de un micrómetro, preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 nm, preferiblemente de 10 a 60 nm. Las nanofibras de celulosa se obtienen mediante cualquier procedimiento conocido a partir de pulpa de madera, por ejemplo pulpa de abeto y pino. Se modifica preferiblemente su estado de superficie usando, por ejemplo, fibras que se dice que están oxidadas por TEMPO, es decir, oxidadas en presencia de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo o usando un tratamiento enzimático. La proporción de nanofibras
 30 en agua está por ejemplo en el intervalo de 1 a 5 % en peso. Se ejecuta el mezclado (bloque 15) de nanofibras y DAC, NFC-DAC, a baja temperatura (menor de 40 °C) para obtener solo un fenómeno de adsorción de las micelas de DAC por las nanofibras de celulosa. Se mantiene la temperatura suficientemente baja durante el mezclado de modo que no ocurra injerto (de modo que la micela no coalezca sobre la fibra). Por tanto, el nexo entre las micelas y las nanofibras es puramente electrostático.

- 35 La FIG. 2B muestra muy esquemáticamente el aspecto (i) de la nanoemulsión, NE, estando ligada una o una pluralidad de las cargas positivas con cada micela, (ii) de un grupo de nanofibras de celulosa, NFC, teniendo cada una de sus fibras soportado un conjunto de cargas negativas y (iii) de la estructura adsorbida, NFC-DAC, en que las micelas de nanoemulsión mostradas con puntos negros están ligadas electrostáticamente con nanofibras de
 40 celulosa.

- Es una ventaja de la mezcla de NFC-DAC obtenida por adsorción que es extremadamente estable con el tiempo. Puede permanecer inalterada durante un periodo de una a una pluralidad de semanas. Además, la concentración de la mezcla en agua puede ser relativamente alta, de 5 a 10 % en peso, manteniendo una viscosidad relativamente
 45 baja (por ejemplo, 0,155 Pa·s para una concentración al 5 % de NFC-DAC para una velocidad de cizalladura de 100 s^{-1}).

- Como se ilustra en la FIG. 3, la mezcla de NFC-DAC (bloque 21) puede usarse directamente para recubrir un sustrato (bloque 23) cuyas superficies recubiertas se desean hidrofobizar. A la inversa de las otras soluciones de
 50 modificaciones químicas de NFC para hacerlas hidrófobas, esta capa hidrófoba tiene buenas propiedades de formación de película, es decir, se deposita en una capa regular y no se divide en "microgrumos" o agrupamientos. Es más, hasta ahora, ninguna modificación química ejecutada para hacer las NFC hidrófobas permitía la conservación de las propiedades de formación de película; se obtenía un polvo.

- 55 Solo entonces (bloque 25), una vez se ha depositado la capa de NFC-DAC mediante cualquier procedimiento convencional, por ejemplo recubrimiento por barra, se lleva a cabo un templado a una temperatura en el intervalo de 110 a 150 °C, de modo que el nexo electrostático entre las micelas de DAC y las NFC se transforme en un injerto químico, un enlace covalente. Se estabiliza definitivamente entonces la capa.

- 60 Es una ventaja de este proceso que puede depositarse una capa extremadamente fina, que tiene un grosor en el intervalo de 0,2 a 5 μm , manteniéndose este grosor después del injerto.

Es otra ventaja de este proceso que no es necesario proporcionar productos de adición generalmente presentes en una pasta de recubrimiento, tales como se discuten al inicio de la presente descripción.

- 5 La FIG. 4 muestra un sustrato 30, por ejemplo un portaobjetos de vidrio o una lámina de papel recubierto con una capa 32 obtenida mediante el procedimiento descrito en relación con las FIG. 1 a 3. Sobre la capa 32, se ha mostrado una gota de agua 34 que cuyos bordes forman con la superficie de la capa 32 un ángulo obtuso α , característico de un recubrimiento hidrófobo. Este ángulo puede estar por ejemplo en el intervalo de 90 a 140 °.
- 10 Se ha descrito anteriormente una realización específica de la presente invención. Se les ocurrirán diversas alteraciones y modificaciones a los especialistas en la materia. En particular, para formar la nanoemulsión, en lugar de partir de DAC disuelto en cloroformo, puede usarse cualquier sustancia polarizada capaz de formar enlaces covalentes con celulosa para injertarse sobre ella. Esta sustancia puede seleccionarse de entre el grupo que comprende DAC, ASA, cloruro de acilo, isocianato graso, ácido carboxílico graso, tiocianato y anhídrido graso. De
- 15 forma similar, esta sustancia puede disolverse en disolventes distintos de cloroformo. Que este disolvente sea inmiscible con agua y tenga una temperatura de evaporación menor que el agua importa poco. Puede seleccionarse un disolvente, por ejemplo, de entre el grupo que comprende: cloroformo, DMF, diclorometano, pentano, hexano y etiléter.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de una capa hidrófoba formadora de película sobre un sustrato, que comprende:
- 5 - formar una suspensión acuosa de nanofibras de celulosa, NFC, donde las NFC tienen un diámetro en el intervalo de 10 a 200 nm;
- formar, en agua con un disolvente inmiscible con agua que tiene una temperatura de evaporación menor que la del agua, una nanoemulsión catiónica que contiene un tensioactivo de una sustancia capaz de formar enlaces covalentes con celulosa, en que las micelas de la nanoemulsión tienen
- 10 dimensiones del mismo orden de magnitud que dicho diámetro;
- mezclar la suspensión y la nanoemulsión formando una mezcla resultante de la adsorción de dicha sustancia por las NFC;
- recubrir un sustrato con dicha mezcla; y
- ejecutar un templado capaz de injertar dicha sustancia sobre las NFC.
- 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde:
- dicha sustancia se selecciona de entre el grupo que comprende DAC, ASA, cloruro de acilo, isocianato graso, ácido carboxílico graso, tiocianato y anhídrido graso; y
- dicho disolvente se selecciona de entre el grupo que comprende: cloroformo, DMF, diclorometano, pentano, hexano
- 20 y etiléter.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, donde dicha sustancia es DAC y dicho disolvente es cloroformo.
- 25 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el sustrato es papel, cartón, vidrio, un material textil o plástico.

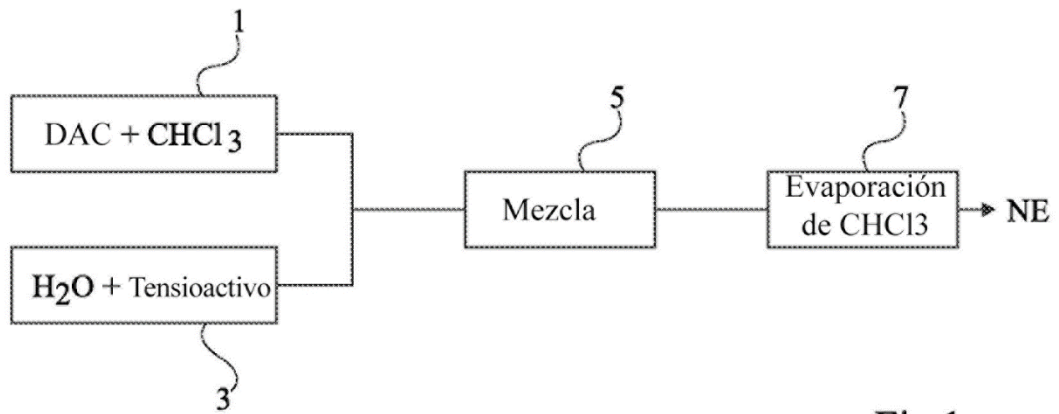


Fig 1

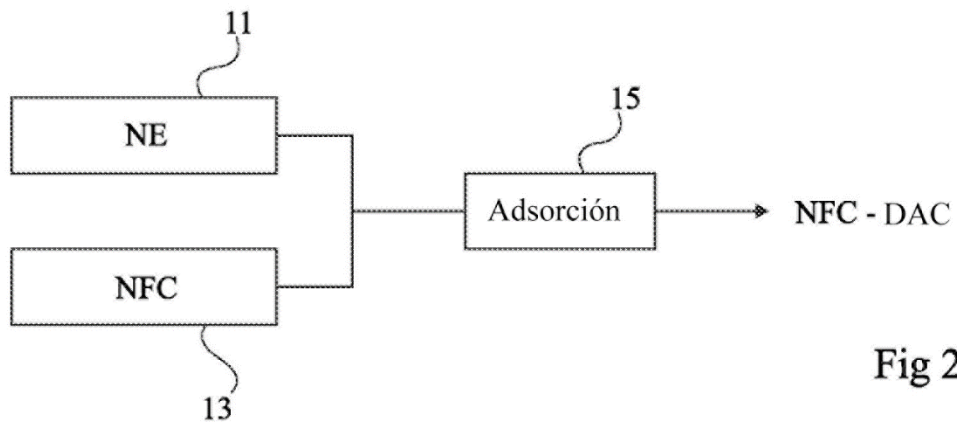


Fig 2A

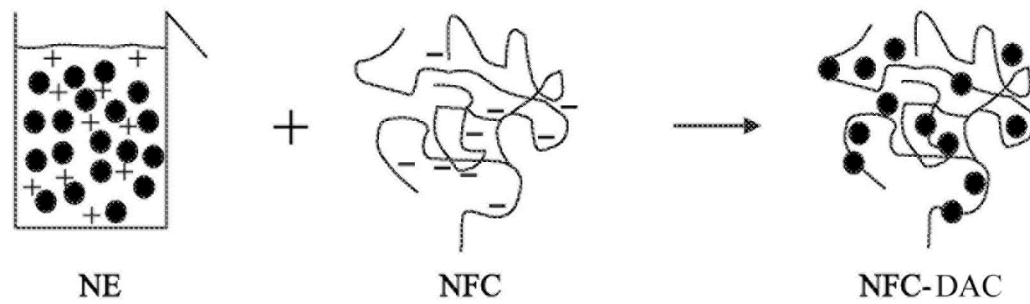


Fig 2B

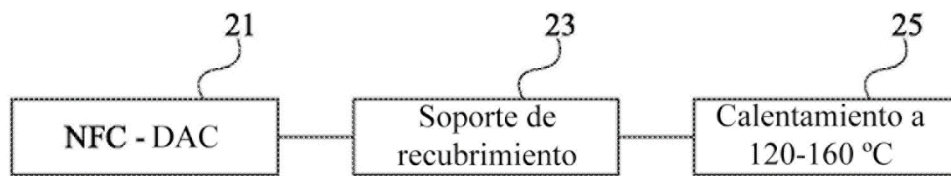


Fig 3

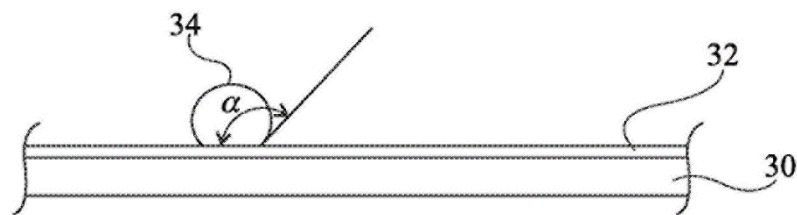


Fig 4