

HUMBERTO RUBIO & CIA.

ABOGADOS

Carrera 7 No. 74-64 Oficina 506

Teléfonos 3 13 24 08 - 313 24 10 - 313 24 23 - 313 17 59

Fax: (571) 313 16 47 - 313 23 67

Email: rubiolaw@unete.com

Apartado Aéreo 21848

Santafé de Bogotá, D.C. Colombia.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00008905 00000003

Folios: 110

Fecha (AMD): 2000-06-08 10:23:43

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

Ref: Expediente No.00 8905

**Patente de Invención: DERIVADO POLISACARIDO
MICROFIBRILAR**

Solicitada por: **HERCULES INCORPORATED**

Domiciliada en: **Wilmington, Delaware, Estados
Unidos de América.**

Destino: 08

Humberto RUBIO CAMACHO, mayor de edad, vecino de Santafé de Bogotá, identificado con la cédula de ciudadanía número 17.192.062 de Bogotá, actuando como apoderado del negocio de la referencia, encontrándome dentro del término legal para dar contestación al auto proferido por su Despacho, notificado por Estado de 9 de Marzo del 2000, me permito:

I Anexar:

- (1.1) Nuevo texto completo de la patente con las modificaciones sugeridas.
- (1.2) Nuevas figuras.
- (1.3) Fotocopia del memorial radicado el 4 de Abril del 2000, por medio del cual se presento copia certificada de la solicitud No.09/248,246, con la cual se reivindico la prioridad.

II. Manifestar los siguiente:

La patente de la referencia se refiere a un derivado polisacarido microfibrilar que comprende un polisacarido microfibrilar que tiene substitutos en él que proveen funcionalidad electrostática, funcionalidad estérico, o ambos, en donde la funcionalidad electrostática es proveída por un cargador aniónico.

Habiendo dado respuesta a las observaciones del primer examen técnico, respetuosamente solicito me sea reconocida personería, se continúe con el trámite y se ordene la publicación del extracto en la Gaceta de la Propiedad Industrial.

Del Señor Superintendente,



Humberto RUBIO CAMACHO

C.C.17.192.062 de Bogotá

**T.P.No.50.007 del Consejo Superior de la
Judicatura**

COD.4134

DERIVADO POLISACÁRIDO MICRO FIBRILAR

La presente invención se relaciona con el derivado polisacárido microfibrilar. Más específicamente, la presente invención se relaciona con el polisacárido microfibrilar estabilizado mediante fuerzas estéricas y / o electrostáticas, en donde las fuerzas electrostáticas son proporcionadas mediante carga aniónica, o mediante una combinación de cargas aniónicas o catiónicas.

Los polisacáridos se encuentran con frecuencia en la naturaleza en formas que tienen una morfología fibrosa. Los polisacáridos que no se encuentran en la naturaleza en forma fibrosa pueden transformarse frecuentemente en morfologías fibrosas usando técnicas de hilado de fibras. Si la morfología fibrosa es de origen natural o artificial, el polisacárido estará con frecuencia presente de tal manera que las fibras puedan ser reducidas a submorfologías fibrilares y microfibrilares a través de la aplicación de energía.

La celulosa fibrilar y microfibrilar obtenida de esta manera ha sido considerada para ser utilizada en varias aplicaciones, incluyendo el uso como aditivo en sistemas de base acuosa con el fin de afectar propiedades reológicas como la viscosidad. El nivel de uso de estos materiales en sistemas acuosos es frecuentemente del orden de aproximadamente 2% en peso, debajo del cual estos materiales tienen una tendencia a ocupar un volumen bajo, y a exhibir fuertes deshomogeneidades de distribución.

La celulosa microfibrilada y su fabricación se discuten en los Números de Patente de los Estados Unidos 4,500,546; 4,487,634; 4,483,743; 4,481,077; 4,481,076; 4,464,287; 4,452,722; 4,452,721; 4,378,381; 4,374,702; y 4,341,807, cuyas divulgaciones se incorporan en este documento al referirse a éstas. Estos documentos, en parte, pretenden describir la celulosa microfibrilada en suspensiones estables y homogéneas, caracterizadas como útiles en productos terminados que incluyen comidas, cosméticos, farmacéuticos, pinturas y lodos de perforación.

Las nanofibrillas de celulosa se definen en WO98/02486 (PCT/FR97/01290), WO98/02487 (PCT/FR97/01291) y WO98/02499(PCT/FR97/01297). Las divulgaciones se incorporan a este mediante referencias. Las nanofibrillas se caracterizan por tener diámetros en el intervalo que va desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10 nanómetros.

El EP845495 discute las partículas de celulosa catiónica que se caracterizan como insolubles, cargadas positivamente y utilizadas en el tratamiento de agua, específicamente para tratar agua en una planta de fabricación de papel. En la fabricación de papel, se dice que estas partículas catiónicas remueven los desechos aniónicos del agua. Las partículas se obtienen mediante moledura, lo que se hace para reducir el tamaño de las partículas uniformemente, de manera que las partículas sean típicamente redondas, descritas mediante la relación longitud /diámetro de aproximadamente 1. El tamaño de las partículas se fija para que sea 0.001mm (es decir, 1µm), y preferiblemente 0.01mm (10µm).

El EP859011 ("EP'011") esta dirigido a un proceso para obtener microfibrilla de celulosa catiónica o sus derivados solubles. El proceso se describe de manera que incluye la fabricación de un derivado de celulosa catiónica y el procesamiento del derivado a través de un homogenizador de alta presión para formar geles transparentes. El producto puede ser deshidratado y rehidratado. Se reportan mediciones de viscosidad en el producto a una concentración de 2% en agua. El EP'001 indica que el grado de sustitución ("DS") de la celulosa puede oscilar desde 0.1 hasta 0.7, con un grado de sustitución (DS) entre 0.2 y 0.7, 0.3 y 0.6 y 0.5 y 0.6 que se caracterizan por representar órdenes de preferencia cada vez mayores. Los ejemplos muestran una celulosa con un grado de sustitución que oscila desde un 0.24, abajo, hasta 0.72. Se reporta que ocurre gelatinización por encima de una concentración de microfibrillas de 10 g/l, o por encima de 1%, en agua. El EP'011 define que ocurre gelatinización cuando $G' > G''$, en donde G' es el módulo de almacenamiento dinámico y G'' es el módulo de pérdida dinámica.

171 #
175

crematización, o a través de gelatinización. Sería por lo tanto deseable desarrollar un material que pudiera ser adicionado a las emulsiones para proporcionar estabilidad de largo plazo.

La presente invención está dirigida a polisacáridos microfibrilares derivados, los métodos para su producción y aplicaciones para su uso. Los polisacáridos microfibrilares derivados se derivan para contener sustitutos que proporcionan funcionalidad estérica o electrostática; en donde está presente la funcionalidad electrostática, incluye, sin limitarse la presencia de carga aniónica.

Los polisacáridos convenientes para el uso en la presente invención incluyen: celulosa, hemicelulosa, quitina, quitosana, goma guar, pectina, alginato, agar, santhan, almidón, amilosa, amilopectina, alternan, gelan, mutan, dextran, pululan, fructan, goma de algarroba, carrageenan, glicógeno, glicosaminoglicanos, mureína, polisacáridos capsulares bacteriales y derivados de éstos. Se emplean mezclas de éstos. Los polisacáridos preferidos son la celulosa, el quitina, el chitosán la pectina, el agar, el almidón, el carrageenan y los derivados de éstos, utilizados solos o combinados; la celulosa es la más preferida. La celulosa puede ser obtenida a partir de cualquier fuente disponible, incluyendo, solo a manera de ejemplo, pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas termicomecánicas, pulpas mecánicas, térmicas y químicas, fibras recicladas, papel periódico, algodón, frutos de soya, cáscara de arveja, cáscara de maíz, lino, cáñamo, yute, ramino, kenaf, cáñamo de manila, cáñamo de sisal, bagazo, maíz, trigo, bambú, velonia, bacterias, algas, hongos, celusolsa microcristalina, vegetales y frutas. Las fuentes preferidas de celulosa incluyen las pulpas de madera blanqueada opcionalmente, purificadas producidas a partir de sulfito, papel kraft, o procesos de producción de pulpa de papel kraft prehidrolizado; pelusas de algodón purificado; frutas y vegetales.

172-5
176

Los polisacáridos microfibrilares derivados que se pueden obtener usando celulosa incluyen, entre otros hidroxietil celulosa, etilhidroxietil celulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietil celulosa, hidroxipropilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilhidroxietil celulosa, carboximetilmetil celulosa, carboximetilcelulosa modificada hidrofóbicamente, celulosa de hidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de hidroxipropilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de etilhidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de carboximetilhidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de hidroxipropilhidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de metilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de metilhidroxipropilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de metilhidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa de carboximetilmetilo modificada hidrofóbicamente, nitrocelulosa, acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de vinilo de celulosa, fosfato de celulosa y fosfonato de celulosa.

La celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede formar una gel en agua a lo largo del intervalo de concentración entre aproximadamente 0.01 % y aproximadamente 100% en agua, o a lo largo del intervalo de concentración entre aproximadamente 0.01 % y aproximadamente 50% en agua, o por lo menos un punto en el intervalo de concentración de aproximadamente 0.05 % y hasta aproximadamente 0.99% en agua. En una incorporación alternativa, la celulosa microfibrilar derivada de la actual invención forma una gel en agua a una concentración de aproximadamente 0.95%.

El polisacárido microfibrilar derivado puede ser utilizado en presencia de un solvente en el cual es substancialmente insoluble. Como ejemplos de solventes existe el agua, el alcohol y el aceite.

En el caso de la derivación con grupos que proporcionan funcionalidad electrostática, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención pueden tener un grado de

173 to
~~177~~

sustitución inferior a 0.5 aproximadamente, inferior a 0.35 aproximadamente, inferior a 0.2 aproximadamente, inferior a 0.18 aproximadamente o inferior a 0.1 aproximadamente. Un intervalo preferido para el grado de sustitución está entre aproximadamente 0.02 y aproximadamente 0.5, prefiriéndose más un intervalo entre aproximadamente 0.05 y aproximadamente 0.2. Cuando se deriva el polisacárido microfibrilar derivado para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática en forma de carga aniónica, el grado de sustitución que representa aquellas sustituciones que proporcionan funcionalidad electrostática en forma de carga aniónica es preferiblemente inferior a 0.05 aproximadamente. Puede proporcionarse carga aniónica, por ejemplo, mediante grupos fosfato, carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfonato o combinaciones de éstos. En donde hay presencia de carga catiónica, ambas cargas pueden ser proporcionadas por los mismos grupos o sustitutos (es decir, el sustituto puede ser anfotérico o zwitteriónico); o el polisacárido microfibrilar derivado puede derivarse para contener ambos sustitutos que contengan cargas aniónicas y sustitutos que contengan carga catiónica. Además, los polisacáridos microfibrilares derivados de la actual invención pueden ser obtenidos mediante mezclado de dos o más polisacáridos microfibrilares derivados separados, en donde por lo menos uno ha sido derivado para proporcionar carga aniónica, y por lo menos otro ha sido derivado para proporcionar carga aniónica, carga catiónica o ambas.

Cuando el polisacárido microfibrilar derivado de la actual invención se deriva para contener sustitutos que proporcionan funcionalidad estérica, los polisacáridos microfibrilares derivados, pueden tener una sustitución molar inferior a 3.0 aproximadamente, o de inferior a 1.5 aproximadamente, o inferior a 1.0 aproximadamente, o inferior a 0.5 aproximadamente. El intervalo de sustitución molar puede ir desde 0.5 hasta aproximadamente 3.0. Puede proporcionarse funcionalidad estérica, por ejemplo, mediante grupos de hidroxietilo, de hidroxipropilo, de metilo, o de etilo; grupos de cadena recta o

175
179

El polisacárido microfibrilar derivado puede ser producido mediante la utilización de una etapa de derivación para tratar un polisacárido microfibrilar para obtener el polisacárido microfibrilar derivado. De manera alternativa, un polisacárido derivado puede ser microfibrilado para producir el polisacárido microfibrilador derivado. En otro método, las etapas de microfibrilación y de derivación pueden realizarse al mismo tiempo. En una incorporación preferida la celulosa se deriva inicialmente con ácido monocloroacético o una sal de éste bajo condiciones alcalinas para producir carboximetilcelulosa; esta carboximetilcelulosa está suspendida en agua; y la suspensión resultante se homogeniza para producir carboximetilcelulosa microfibrilada.

La etapa de derivación puede incluir el contacto de un polisacárido no microfibrilar con un agente de crecimiento, tal como un reactivo aniónico, y puede realizarse bajo condiciones alcalinas. Estas condiciones alcalinas pueden incluir el contacto de la celulosa con el reactivo aniónico en presencia de un reactivo alcalino que es hidróxido de sodio, un óxido o hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, un alcalisilicato, un alcalialuminato, un alcalicarbonato, una amina, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrametil amonio o una combinación de éstos. La derivación puede tener lugar en sólidos elevados.

La microfibrilación puede ser realizada mediante la aplicación de energía a un polisacárido no microfibrilar bajo condiciones suficientes para producir un polisacárido microfibrilar. El no microfibrilar puede ser opcionalmente tratado por enzimas antes de la microfibrilación. Más específicamente, la microfibrilación puede ser realizada utilizando homogenización, bombeo, mezclado, calentamiento, explosión de vapor, ciclo de presurización - despresurización, impacto, molienda, ultrasonido, explosión de microondas y combinaciones de éstos. En una incorporación preferida, el polisacárido no fibrilar se pasa a través de un homogenizador en condiciones suficientes para producir celulosa

176 of
180

microfibrilar; estas condiciones pueden incluir un diferencial de presión de por lo menos 3.000 pal aproximadamente, y se pasa el polisacárido no microfibrilar a través de un homogenizador por lo menos tres veces.

El método debe ser realizado para producir un polisacárido microfibrilar derivado que es sustancialmente insoluble en el solvente de uso. El agua es un solvente preferido, pero se contemplan otros solventes, como por ejemplo alcoholes y aceites, para varias aplicaciones.

La actual invención se extiende a polisacáridos microfibrilares derivados producidos por los métodos anteriores.

En una incorporación alternativa, la actual invención está dirigida a un método de modificación de las propiedades reológicas de la composición líquida de la materia mediante la incorporación de polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención a la composición líquida de la materia.

Esto puede realizarse mediante la incorporación del polisacárido microfibrilar derivado a un sistema que contenga agua, en donde puede ser usado, por ejemplo, para proporcionar control a escala y/o control de corrosión. Las propiedades reológicas que pueden modificarse con el polisacárido microfibrilar derivado incluyen la viscosidad, estabilidad en suspensión, insensibilidad de la gel a la temperatura, recorte de la formación de gel reversible, produce tensión y retención de líquido.

Las composiciones líquidas que pueden ser reológicamente modificadas incluyen, a manera de ejemplo no limitante, comidas, farmacéuticos, neutraceuticos, productos de cuidado personal, fibras, papeles, pinturas, revestimientos y composiciones de construcción. Estos incluyen productos para el cuidado oral; cremas o lociones para la aplicación epidérmica (tales como cremas o lociones humectantes, para la noche, anti-envejecimiento, o protectores solares); coberturas para comidas, incluyendo las de grasa reducida, bajas en grasa o libres de grasa (como las mayonesas); y fluidos de perforación.

178 +
182

derivados de celulosa que contienen sustitutos amonio o mono-, di-, o trialquilo; derivados de goma guar que contiene amonio o sustitutos de mono, di o trialquilo; resinas formadas por la reacción de aminas y/o poliaminas con epiclorohidrina; sales de aluminio; sales de aluminio hidrolizadas o parcialmente hidrolizadas; complejos de sales de aluminio hidrolizados o parcialmente hidrolizadas con especias orgánicas o inorgánicas; por lo menos un polímero de óxido de etileno, etilenoimina, alilamina, o vinilamina; y, por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno, etilenoimin, alilamina o vinilamina; y combinaciones de éstos. En el contexto de la retención de partículas orgánicas y/o inorgánicas dispersas, las partículas retenidas así pueden incluir una o más entre pulpas finas, llenadores, agentes de encolado, pigmentos, arcillas, materiales de partículas orgánicas nocivas, y materiales de partículas inorgánicas nocivos.

En otra incorporación, la estabilidad de una emulsión, la dispersión o el sistema de formación de espuma se puede mejorar incluyendo en el sistema el polisacárido microfibrilar derivado de la actual invención. El polisacárido microfibrilar derivado puede ser agregado a un sistema existente; agregado a una formulación que será procesada en tal sistema; o agregada durante el procesamiento de una formulación de este tipo. Donde sucede la adición antes de completar el procesamiento de una formulación en una emulsión, dispersión o sistema de espuma, las condiciones de procesamiento usadas para formar la emulsión, dispersión o espumas pueden ser usadas para producir los polisacáridos microfibrilares derivados, igualmente. Así, puede agregarse un polisacárido no microfibrilado derivado (en donde "no microfibrilado" incluye un polisacárido incompletamente microfibrilado) a una formulación antes de completar el procesamiento, y puede realizarse el procesamiento posterior de manera que microfibrile el polisacárido. Alternativamente, puede agregarse un polisacárido microfibrilado a la formulación, con un posterior procesamiento realizado de manera que se derive el polisacárido microfibrilado.

179 T2
183

En otra variación, tanto la derivación como la microfibrilación pueden realizarse durante el procesamiento. Los sistemas que pueden tratarse de esta manera incluyen las emulsiones de agua en aceite y de aceite en agua.

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

La Figura 1 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 7, Muestra 1.

La Figura 2 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 7, Muestra 2.

La Figura 3 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 7, Muestra 3.

La Figura 4 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 7, Muestra 4.

La Figura 5 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 7, Muestra 5.

La Figura 6 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 13, Muestra 1.

La Figura 7 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 13, Muestra 2.

La Figura 8 muestra los espectros mecánicos dinámicos del Ejemplo 13, Muestra 3.

La Figura 9 es una micrografía de transmisión de electrón de una carboximetilcelulosa preparada como en el ejemplo 3 siguiente, con un grado de sustitución de aproximadamente 0.17, negativo teñido con acetato urinal a una magnificación de 10.000X.

La actual invención comprende el polisacárido microfibrilar derivado. Los ejemplos convenientes para uso en la presente invención incluyen sin limitación, celulosa, hemicelulosa, quitinaa, chitosán, goma guar, pectina, alginato, agar, zanthan, almidón, amilosa, amilopectina, alternan, gellan, mutan, destran, abundan, goma de algarroba, carrageenan, glucógeno, glicosaminoglicanos, mureína, polisacáridos capsulares bacteriales, y derivados de éstos, cuya celulosa se prefiere. El polisacárido puede ser usado como es, o el hilado puede ser usado para generar o mejorar la estructura fibrosa.

La celulosa es un polisacárido preferido de uso en la presente invención. Las fuentes de celulosa para uso en esta invención incluyen las siguientes: (a) fibras de madera, tales como pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas mecánicas térmicas, pulpas mecánicas termo químicas, fibras recicladas, papel periódico; (b) fibras de semillas, como las del algodón; (c) fibra de hollejos de semilla, tales como hollejos de soya, de arveja y de maíz; (d) fibras de cáñamo tales como yute, ramina, variedad de cáñamo, fibra de lino, cáñamo, yute, ramina, variedad de cáñamo; (e) fibras de hojas, tales como cáñamo de Manila, cálamo sizal, vagazo, maíz, trigo; (g) fibras de pasto, tales como el bambú; (h) fibras de celulosa de algas, tales como la velonia; (i) bacterias u hongos; y (j) células parenquimales como las de las frutas y los vegetales, y en particular remolachas dulces, y frutas cítricas como limones, limas, naranjas y toronjas. Pueden usarse también formas microcristalinas de estos materiales de celulosa.

Las fuentes preferidas de celulosa son (1) pulpas de madera purificadas y opcionalmente blanqueadas a partir de sulfito, papel Kraft (sulfato), o procesos de pulpa de papel Kraft prehidrolizado, (2) máquinas despelusadoras de algodón purificado y (3) frutas y vegetales, en particular remolachas y frutas cítricas. La fuente de la celulosa no es limitante, y cualquier fuente puede usarse, incluyendo celulosa sintética o análogos de celulosa.

La celulosa se encuentra en la naturaleza en varios niveles jerárquicos de organización y orientación. Las fibras de celulosa comprenden una estructura de pared en capa secundaria centro de la cual se ordenan las microfibrillas arregladas.

Las Macrofibrillas comprenden múltiples microfibrillas que además comprenden moléculas de celulosa arregladas en regiones amorfas y cristalinas. Las microfibrillas de la celulosa tienen un diámetro de cerca de 5 a cerca de 100 nanómetros para las diferentes especies de plantas y están más comúnmente dentro del rango de cerca de 25 a cerca de 35 nanómetros en diámetro. Las microfibrillas están presentes en ramos que corren en paralelo dentro de

182 + 186

Química Celular y sus Aplicaciones, Nevell, pp. 30-83 (1985), todo lo cual está interpretado por referencia.

El polisacárido microfibrilar derivado de la presente invención se caracteriza por tener una forma microfibrilar y con la presencia de sustitutos que proporcionan funcionalidad estérica y /o electrostática. La cantidad de sustitutos presentes puede ser cuantificada por el grado de sustitución, o DS, en el caso de algunos sustitutos aniónicos y catiónicos y por la sustitución molar, o MS, en el caso de sustitutos estéricos. El grado de sustitución, que variará con el peso molecular del polisacárido, es el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad anidrosacárida, mientras que la sustitución molar es el número promedio de grupos sustitutos agregados por unidad anidrosacárida. El DS y el MS determinan la solubilidad del polisacárido derivado y pueden ajustarse para obtener un polisacárido derivado que sea sustancialmente insoluble en el ambiente de uso, así sea acuoso o no acuoso. Mientras que el ambiente de uso será frecuentemente acuoso, los polisacáridos derivados microfibrilares de la presente invención son útiles en aplicaciones que tengan otros solventes o portadores de líquidos, tales como las pinturas, los recubridores, las lacas, los alimentos ricos en aceite, las tintas (incluyendo más no limitados a las tintas de impresión de chorro), los productos de cuidado personal, cosméticos y las emulsiones de agua en aceite.

Cualquier método adecuado puede usarse para obtener el polisacárido microfibrilar derivado. En particular, los pasos de microfibrilización y derivación para impartir funcionalidad estérica y/o electrostática al polisacárido pueden llegar separadamente o combinarse para llegar al resultado final. En consecuencia, un material no polisacárido microfibrilar al inicio, puede derivarse con grupos aniónicos, con grupos aniónicos y catiónicos o con una mezcla de grupos aniónicos y catiónicos y luego microfibrilarse, o puede primero microfibrilarse y luego derivarse. Alternativamente, si el material de inicio

103-15
187

es un polisacárido microfibrilar, únicamente el paso de derivación sería necesario mientras que si el material de inicio es un polisacárido que ha sido derivado adecuadamente con grupos aniónicos o catiónicos, únicamente el paso de microfibrilización se requiere.

El grado de sustitución (para derivación electrostática), y/o para sustitución molar (para derivación estérica), del polisacárido debería ser lo suficientemente baja para que el polisacárido microfibrilar derivado sea insoluble substancialmente en solvente o en el portador que esté presente en el ambiente deseado. En muchas aplicaciones el solvente o el portador será agua y en dichas aplicaciones el grado de las sustituciones y/o la sustitución molar deberá ser tal que el polisacárido microfibrilar derivado sea substancialmente insoluble en agua. Sin embargo, en otras aplicaciones, un solvente polar o portador (tal como el alcohol) puede usarse con diferentes características de solubilidad, o un solvente no polar o portador (tal como un aceite) puede usarse y en dichos casos, el grado de sustitución y/o la sustitución molar se deberá ajustar para obtener un polisacárido microfibrilar derivado que sea substancialmente insoluble en el solvente o portador usado en la aplicación de interés, la cual, para los propósitos de conveniencia, se denominará aquí como el "solvente de uso". Funcionalmente, el polisacárido microfibrilar derivado debería ser lo suficientemente insoluble en el medio de uso para proporcionar las propiedades deseadas para la aplicación intentada..

La presencia de material substancialmente insoluble puede confirmarse por la observación de una suspensión al 15-% del material en cuestión en el solvente o portador de uso bajo un microscopio de luz con una magnificación suficiente para observar el material insoluble. Una determinación del tamaño puede hacerse preparando una suspensión del material bajo consideración a aproximadamente 0.1-0.01 % en un líquido no-solvente que sea efectivo para dispersar las microfibrillas. Esta suspensión se seca luego en una microscopio de transmisión de electrones (TEM), la muestra está recubierta para protegerse de daño del

rayo, y se examina con una magnificación suficiente y se enfoca para observar la estructura en el rango de 1-1000 nanómetros. Si los elementos microfibrilares están presentes, estos pueden detectarse bajo estas condiciones, y la combinación de insolubilidad bajo la luz del microscopio y la estructura microfibrilar bajo el TEM indicarán la presencia de material microfibrilar sustancialmente insoluble. Ver la Figura 9 para un ejemplo de transmisión con micrografía de electrón de una carboximetilcelulosa microfibrilar preparada como en el ejemplo 3 que sigue a continuación con un DS de cerca de 0.17

Para los propósitos de simplicidad, a no ser que se especifique específicamente de otra manera, el término "sustitutos" significará en este documento especies químicas que proporcionan estabilización estérica al polisacárido; especies químicas que proveen funcionalidad electrostática al polisacárido por medio de una combinación de cargas aniónicas y catiónicas y combinaciones de las anteriores. Además, "electrostáticamente" significa carga aniónica o una combinación de la carga aniónica y catiónica, como grupos presentes en un sustituto sencillo, o como grupos proporcionados por separado en dos o más sustitutos. "Derivación" se refiere no sólo a las reacciones químicas resultantes en enlaces covalentes sino también cualquier proceso en donde los sustitutos se convierten en lo suficientemente asociados con el polisacárido para proporcionar los beneficios reológicos y otros beneficios de la presente invención, y pueden incluir por ejemplo, absorción. Finalmente, las referencias a la combinación de la carga aniónica y catiónica en el polisacárido incluyen el uso de sustitutos que contienen ambos tipos de carga (por ejemplo, sustitutos anfotéricos y/o zwitteriónicos); el uso combinado de sustitutos que individualmente contienen únicamente carga aniónica o catiónica, resultan en un polisacárido derivado con una distribución de los sustitutos que incluye grupos aniónicos o catiónicos y la mezcla de dos o más polisacáridos derivados donde por lo menos uno de estos incluya sustitutos aniónicos y por lo menos otro polisacárido derivado que incluya por

105
185

lo menos sustitutos catiónicos en una mezcla que contenga polisacárido derivado aniónicamente y polisacárido derivado catiónicamente. Sin embargo, "derivado " no incluye la presencia de grupos que ocurren naturalmente que proporcionarían la funcionalidad estérica y /o electrostática requeridas por la presente invención en concentraciones más altas que aquellas que se encuentran en la naturaleza. Por ejemplo, la celulosa que ocurre naturalmente puede contener niveles muy bajos de carga aniónica que pueden aún estar presentes después de la microfibrilización. Sin embargo, dicha celulosa microfibrilada no se "deriva" de la manera como se emplea este término en la presente aplicación, porque su grado de sustitución no se ha cambiado de su estado natural y porque la cantidad de carga presente en dicha celulosa microfibrilada no proporcionaría los beneficios de la presente invención.

La secuencia de los pasos usados para llegar al polisacárido microfibrilar derivado o la presente invención no es crítico. En consecuencia, el material de inicio usado para producirlo puede ser en forma microfibrilar o no-microfibrilar. Igualmente, el material de inicio puede estar ya derivado con sustitutos estéricos y /o electrostáticos o no. Si el material de inicio es polisacárido no microfibrilar, se pueden colocar sustitutos en los polisacáridos seguidos por microfibrilización, o la microfibrilización se puede llevar a cabo seguida por la colocación de sustitutos en las microfibrilas resultantes. También es aceptable procesar los polisacáridos en fibrillas, colocar los sustitutos en las fibrillas y luego procesar las fibrillas en microfibrillas. De igual manera, ninguna forma de polisacárido no microfibrilar que contenga dichos sustitutos puede procesarse en la forma microfibrilar. Además, la derivación y la microfibrilización pueden ser llevadas a cabo simultáneamente.

Se entenderá que la mayoría si no todos, los polisacáridos contendrán alguna cantidad de estructura microfibrilar y no-microfibrilar antes y después del proceso y que la proporción

187-20
191

derivación de la celulosa resultante en un DS en el orden de 0.1 o 0.2 'aflojaría' los lazos fibriles en la celulosa lo suficientemente como para permitir la microfibrilización usando aparatos de corte convencional tales como el homogenizador, el mezclador de choque o el ultrasonicador. Estas microfibrillas de celulosa bajas en DS tienen diámetros del orden de 50 nanómetros combinados con longitudes de hasta 500 micrones, resultando en proporciones de aspecto que sobrepasan 1,000. Mientras que un bajo DS permite la microfibrilización, es demasiado bajo para permitir que el material resultante sea completamente soluble en el solvente o portador de uso en las concentraciones de interés. Sin estar ligados a la teoría, la presencia de regiones insolubles en las fibras pueden explicar los datos que muestran un máximo de formación de gel con bajos DS's. Estos geles pueden reforzarse por una asociación débil de las regiones más hidrofóbicas sin sustituir.

La estabilización o la derivación se ejecuta por la generación o la colocación de sustitutos en la fibrilla y/o microfibrilla. Parece que los sustitutos se asocian predominantemente con las regiones de la superficie de las fibrillas o microfibrillas. Sin tener en cuenta el mecanismo preciso, en términos funcionales el contacto -microfibril se inhibe por el contacto con por lo menos parte de la longitud de las microfibrillas. El rendimiento Reológico del polisacárido microfibrilar resultante se mejora con una concentración baja puesto que el volumen se ocupa mejor y los materiales se distribuyen más homogéneamente .

Con respecto al uso de fuerza esteárica, la funcionalidad o la estabilización se provee por la formación de una barrera protectora o forro alrededor de la partícula (tal como una fibrilla o microfibrilla de celulosa) para prevenir la floculización. Por ejemplo, se puede lograr por un material, tal como un polímero, físicamente absorbente en la superficie de la partícula, que previene que dos partículas se acerquen a más de una distancia que es dos veces la suma del radio de la partícula y el grosor de la capa absorbida. Cuando dos partículas se

188 28
192

aproximan y la distancia entre ellas se aproxima a la distancia anteriormente anotada, las capas absorbidas en dos partículas inter-actúan. Esta interacción, que como se observó puede ser un polímero, resulta en fuerzas, tales como la osmótica y/o entrópica, que repelen las partículas. Esto previene la floculación de las dos partículas, proporcionando estabilización. Puesto que las fuerzas estéricas generalmente son proporcionadas por el tamaño y /o configuración del sustituto, un sustituto usado para proveer al polisacárido con funcionalidad estérica o estabilización puede ser neutro, aniónico, catiónico, amfifílico, amfotérico, y/o zwitteriónico.

Sin estar ligados por la teoría, las superficies de las microfibrillas microderivadas parecen tener algunas áreas libres de sustitutos de manera que alguna interacción limitada entre las microfibrillas tiene todavía lugar. Una interacción limitada puede aún ser necesaria para facilitar la formación de una red, y puede ser una causa de los atributos reológicos de interés tales como el punto de stress, la gelinización de corte reversible, e insensibilidad del módulo a la temperatura. Parece también que la proporción longitud /diámetro, o aspecto proporción de las fibrillas y las microfibrillas también contribuyen al rendimiento de los materiales de la presente invención.

Cualquier proceso adecuado puede usarse para generar o colocar los sustitutos en el polisacárido. Para la conveniencia, los procesos posibles generalmente se referirán colectivamente como "derivación" en este documento; sin embargo, en el contexto de esta invención, la derivación se usa para significar cualquier proceso que resulte en un polisacárido (incluyendo un polisacárido fibrilar y microfibrilar) con sustitutos suficientemente asociado con el polisacárido para proporcionar los beneficios deseados e incluyendo no solamente reacciones químicas, teniendo como resultado un enlace covalente, pero también adsorción física. Además, la presente aplicación se referirá tanto a la "derivación" como a la "estabilización". Químicamente, ambos términos se refieren al

1010 2^{da}
194

aluminatos álcali; carbonatos álcali; aminas, incluyendo aminas de hidrocarburos alifáticos, especialmente aminas terciarias; hidróxido de amonio; hidróxido de amonio de tetrametilo; cloruro de litio; N-óxido de morfolina de N-metilo; y similares. Además de las cantidades catalíticas de agente alcalino, pueden adicionarse agentes abultantes para incrementar el acceso para la derivación. Se prefieren los agentes de abultamiento interfibrilares e intercrystalinos, particularmente los agentes de abultamiento usados niveles que proporcionan abultamiento interfibrilar, tales como hidróxido de sodio a una concentración apropiadamente baja.

Estas reacciones de derivación, si se realizan en la estructura del polisacárido fibroso original, pueden necesitar condiciones específicas para maximizar la eficiencia de la localización de la derivación en la superficie del polisacárido. Por ejemplo, en el caso de la celulosa de pulpa de madera, la concentración del agente de abultamiento usado parece tener un efecto en el desempeño de la celulosa final. En particular, al usar hidróxido de sodio se ha determinado que el nivel del hidróxido de sodio puede tener un efecto significativo sobre el desempeño reológico.

Se prefiere que la derivación de estos polisacáridos fibrosos sea realizada de manera que limite la formación de microfibrillas que sean solubles en la composición de uso final, ya que esas no pueden contribuir de manera significativa al desempeño reológico deseado. Esto limita típicamente el grado de derivación que puede ser hecho en donde la derivación a niveles más altos pudiera hacer soluble el polisacárido en la composición de uso final. Los límites específicos pueden ser ya determinados con base en la aplicación en cuestión, pero a manera de orientación general se prefiere que el grado de sustitución (DS) sea por debajo de aproximadamente 0.5, o por debajo de aproximadamente 0.35, o por debajo de aproximadamente 0.2, o por debajo de aproximadamente 0.18, o por debajo de aproximadamente 0.1.

191 ~~24~~
195

La derivación puede ser realizada de cualquier manera adecuada, incluyendo y sin limitarse a la suspensión en agua; en solvente orgánico, bien sea sola o en mezclas con agua; en solución; y en sólidos altos, bien sea con agua sola o con agua y una cantidad menor de solvente orgánico. (Para propósitos de la presente divulgación, "sólidos altos" se refiere a un contenido de polisacáridos mayor de aprox. 25%.

Las derivaciones o funcionalidades opcionales que también pueden ser puestas en el polisacárido incluyen pero no se limitan a sustituciones alifáticas de cadena corta short y otras sustituciones de tipo hidrófobo; sustituciones oligoméricas y poliméricas; sustituciones no cargadas, como por ejemplo glicoles de etileno de cadena corta y de propileno; otra funcionalidad de tipo asociativo; funcionalidad de tipo surfactante; metilo; etilo; propilo; y combinaciones de éstos. Estas sustituciones son opcionales en no pueden tener la intención de estabilizar el polisacárido, y en cambio proporcionarán funcionalidad adicional tal como actividad de superficie, poder de emulsificación, características de adsorción, y similares.

El método para procesar una forma no microfibrilar de polisacárido en la forma microfibrilar puede ser realizado antes o después de la reacción de derivación. El método preferido involucra el uso de un homogenizador en una suspensión diluida del polisacárido no microfibrilar en un medio acuoso. El medio acuoso puede opcionalmente tener aditivos tales como agentes de abultamiento, en particular agentes interfibrilares y /o intercrystalinos de abultamiento, por ejemplo hidróxido de sodio, para ayudar a mejorar la facilitación de la generación de microfibrillas. Un método más preferido de microfibrilación involucra el uso de energía mecánica en una suspensión acuosa de polisacárido derivado que no ha sido secada. Otros procesos de microfibrilación incluyen, a manera de ejemplos, entre otros el uso de un mezclador de choque; calor; explosión de vapor; ciclo de presurización y de despresurización; ciclo de congelación y de descongelación; impacto; molienda (como por

192-
196

ejemplo una molienda por disco); bombeo; mezcla; ultrasonido; explosión microondas; y molienda. También se pueden usar combinaciones de éstos, como la molienda seguida por homogenización. Se puede usar esencialmente cualquier método de reducción del tamaño de las partículas, pero se prefieren los métodos para reducir el tamaño de las partículas mientras que preserven una alta razón de aspecto en el polisacárido. Como se describió previamente, el grado de sustitución del polisacárido también afecta la facilidad del procesamiento del polisacárido a la forma microfibrilar.

El proceso de generar las partículas puede ser realizado por el consumidor en la aplicación final de manera que la partícula se genere in situ, o ser realizado por como se describió arriba en medios acuosos, el material deshidratado y la partícula resultante secada. Las partículas secas de esta invención, que en adelante se llamará la forma lista para gel o RTG, puede ser ya rehidratada en solventes polares para obtener los atributos reológicos deseados. La deshidratación puede ser realizada desplazando agua con menos solventes polares y secando, y puede acelerarse mediante protonización o protección de grupos cargados si están presentes.

En términos de propiedades generales, las aplicaciones en donde el polisacárido microfibrilar derivado de la presente invención tienen utilidad particular incluyendo aquellos en donde los atributos reológicos deseados incluyen por lo menos uno entre producción de tensión, congelación reversible de recorte, y un módulo que es insensible a la temperatura. La habilidad de proporcionar los atributos reológicos descritos aquí también hace posible proporcionar la estabilización de mezclas de líquidos y sólidos que tienen densidades diferentes; propiedades parecidas a la gel, incluyendo sentimiento de boca; geles bombeables; estabilización a temperaturas elevadas; y, control de hidratación y difusión.

143.26
197

En términos de aplicaciones o campos de uso más específicos, la utilidad de los presentes polisacáridos microfibrilares derivados incluyen, sin limitación, comidas, productos de cuidado personal, productos para el hogar, farmacéuticos, neutraceuticos, tratamiento y manufactura de papel, composiciones de recubrimiento, tratamiento de agua, fluidos de perforación, agricultura, construcción, y control y/o recuperación de vertimientos.

En aplicaciones alimenticias, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención pueden ser útiles como modificadores reológicos; como estabilizantes, como por ejemplo inhibiendo la formación de crema o el asentamiento en suspensiones; y como fibra de dieta no digerible. También pueden usarse para controlar el crecimiento de cristales de hielo durante, por ejemplo, la fabricación y el mantenimiento de helado.

En productos de cuidado personal, los polisacáridos microfibrilares derivados pueden ser usados para estabilizar emulsiones, dispersiones, suspensiones, y espumas, y pueden usarse en cremas, lociones, geles y pastas, incluyendo aquellas de uso en aplicaciones epidérmicas. Como ejemplos representativos pero no exhaustivos están los protectores solares; las cremas humectantes o lociones antienvjecimiento; jabones o geles de limpieza; antiperspirantes y desodorantes, incluyendo los de barra, spray, aerosol y roll; geles de liberación de fragancia; lápices labiales, para brillo de los labios y productos de maquillaje líquidos; productos de higiene oral, incluyendo pastas de dientes, agentes de brillo y blanqueado de dientes, y productos de cuidado de la dentadura como limpiadores y adhesivos, y además incluyen el uso en mezclas de sorbitol, sorbitol y agua, y mezclas de agua y glicerol; productos en donde la liberación controlada, sostenida, o retrasada de un ingrediente sería deseable; productos para el cuidado de heridas, tales como ungüentos (incluyendo ungüentos anestésicos, antisépticos y antibióticos), salsas y productos tales como anillos de ostomía en donde es deseable una buena retención de líquidos; y productos absorbentes, como pañales. La presente invención puede tener utilidad particular, no solo

194 27
198

en productos de cuidado personal sino en otras aplicaciones, con productos que se dispersan mediante una acción de bombeo. La congelación de corte reversible exhibida por el polisacárido microfibrilar derivado es adecuada para distribución de bombas y puede ser combinada de manera ventajosa con su habilidad de estabilizar emulsiones, dispersiones y espumas para mejorar la entrega homogénea del producto.

En el área de productos del hogar, las propiedades reológicas de los polisacáridos microfibrilares derivados presentes y su habilidad de estabilizar emulsiones, dispersiones y espumas generan utilidad en áreas como las de los detergentes, champús, limpiadores y refrescantes de aire. Como ejemplos específicos están, sin limitarse, productos de lavandería (incluyendo detergentes, limpiadores contra manchas y composiciones de tratamiento de tejidos tales como suavizantes); champús de alfombras y tapicería; limpiadores de inodoros (particularmente aquellos distribuidos en forma líquida o de gel); refrescantes de aire; y agentes de limpieza de propósito general, agentes limpiadores, incluyendo líquidos, geles, pastas y espumas usadas en superficies de hogar para limpiar o desinfectar.

En aplicaciones farmacéuticas, los polisacáridos microfibrilares derivados pueden ser útiles en formulaciones controladas, sostenidas o de liberación retrasada; como desintegrantes; como fibra de dieta; en el cuidado de las heridas, particularmente en aplicaciones) tales como anillos ostomícos) en donde la habilidad de mantener los líquidos es importante y como modificadores reológicos.

En el área de la fabricación y del tratamiento del papel, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención son útiles para la modificación de la emulsión y/o la estabilización, el encolado, la retención, la clarificación, la absorción, el drenaje, la formación (como ayudas de floculación); el depósito o el control del equilibrio (inhibiendo la formación y/o el crecimiento de los depósitos inorgánicos), el tratamiento del agua, el

199
105

desagüe, la película y la membrana de formación, la unión-cruce de polielectrolitos, la remoción de materiales orgánicos y/o inorgánicos perjudiciales, en los recubrimientos de papel y en las propiedades de mejoramiento tales como la firmeza, la fuerza húmeda, la absorción, el ablandamiento, la dureza, la resistencia al desgarramiento y la resistencia al doblaje.

En el contexto de la fabricación del papel, el control del equilibrio se refiere a la prevención de los depósitos de oxalato y carbonato de calcio que se forman durante el proceso del pulpado. El control de la balanza puede lograrse por medio de la dispersión de cristales de sal en el medio para prevenir el crecimiento y el depósito, la inhibición de la formación de núcleos o la modificación del mecanismo de crecimiento del cristal para prevenir la formación de formas de cristal que conducirían a producir depósitos. El uso de la celulosa micro fibrilar derivada con micrones y partículas de tamaño más pequeño, estabilizados con grupos funcionales apropiados servirá para controlar un equilibrio en los depósitos puesto que dichos micro portadores inhiben el cristal que conduce a los depósitos. Además, los materiales celulósicos se recuperarían más fácilmente del proceso de pulpado debido a la naturaleza orgánica. Los grupos funcionales preferidos serían los grupos fosfato/ fosfonato, los grupos carboxilato y los grupos sulfato /sulfonato. Los grupos funcionales alternativos y los niveles de uso apropiado podrían estar ya determinados por aquellos que tienen una habilidad ordinaria en el arte, basados en el ambiente particular del uso.

Los derivados de la celulosa micro fibrilar pueden ser útiles también en las máquinas de fabricar papel para mejorar su porcentaje de drenaje y /o el desagüe durante el proceso de manufactura; para retener las partículas dispersas inorgánicas y /o orgánicas (tales como las pulpas finas, los vaciadores, los agentes de encolado, los pigmentos y /o las arcillas); para retener materiales con partículas orgánicas e inorgánicas perjudiciales; para mejorar la uniformidad de la formación de una hoja de papel y también para mejorar la fuerza de una

196 28
200

hoja de papel. En relación particular con el drenaje, las ayudas de drenaje son aditivos que incrementan el porcentaje en el cual se remueve el agua de la pasta aguada del papel en una maquina de papel. Estos aditivos aumentan la capacidad de la maquina y de ahí la rentabilidad, permitiendo la formación más rápida de la hoja. Los derivados celulósicos microfibrilares cargados aniónicamente pueden aumentar en gran parte el drenaje, solos o en combinación con otros polímeros cargados.

La celulosa micro fibrilar derivada de la presente invención puede también ser utilizada en recubrimientos de papeles, en donde los derivados de la celulosa pueden utilizarse para controlar la reología del color del recubrimiento y para proporcionar retención de agua, en consecuencia, controlando la cantidad de liquido que es permeable en la base de la hoja.

En las composiciones de recubrimiento, tales como las tintas y las pinturas, los polisacáridos microfibrilares derivados pueden proporcionar una modificación de la reología, mejorando así las propiedades de esparcimiento, nivelación, resistencia a la flexibilidad, a la inundación y al flote y puede tener una utilidad particular en las pinturas de gel. También pueden mejorar la dispersión del pigmento y /o la estabilización y la función como el control de la carga o los agentes de control de fluido incluyendo las tintas tales como las tintas de chorro de impresión.

En el área del tratamiento del agua, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención pueden proporcionar control del equilibrio, o sea, la inhibición de la formación y /o del crecimiento de depósitos inorgánicos en sistemas acuosos; la clarificación; la floculación, la sedimentación; la coagulación; envío de la carga y reblandecimiento.

En los fluidos de perforación, los presentes polisacáridos microfibrilares derivados pueden proporcionar una modificación de la reología, reducir o prevenir la pérdida de fluido y mejorar la recuperación secundaria de aceite.

1972
201

En aplicaciones para la agricultura, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención pueden utilizarse en el tratamiento de la tierra para proporcionar retención de la humedad, resistencia a la erosión, resistencia a las heladas y controlar, sostener o demorar la liberación de materiales para la agricultura tales como los fertilizantes, pesticidas, fungicidas y herbicidas. Estos también pueden utilizarse para la protección de los cultivos minimizando o previniendo el daño causado por las heladas.

En la construcción, los polisacáridos microfibrilares derivados pueden utilizarse en arcillas secas para paredes, rellenos, adhesivos solubles en agua y fabricación de cartones.

En otras áreas, los polisacáridos microfibrilares derivados pueden utilizarse para el control y la limpieza de derrames de líquidos, como absorbentes para el aceite; en general, como estabilizadores para las emulsiones, dispersiones y espumas (incluyendo más no limitados a las emulsiones de agua en aceite y de aceite en agua); y para la emulsificación. La estabilidad de las emulsiones comerciales tales como las emulsiones del tamaño del papel es un tema recurrente en la industria. Las emulsiones comerciales actuales incluyen aquellas que generalmente consisten de aceite, cera o fase de resina de trementina dispersa en agua. Estas dispersiones se estabilizan generalmente por la adición de materiales cargados tales como féculas catiónicas, sulfonato de lignina y sulfato de aluminio. Estos materiales se adicionan generalmente en cantidades iguales de cerca de 10 a 20% por peso del tamaño del componente. Las dispersiones resultantes son típicamente partículas de micrones de 0.2 a 2, que se piensan son estabilizadas por repulsión de carga, por ejemplo, con las levaduras cargadas positivamente en las superficies de partículas que se rechazan entre ellas.

Una de las causas para la falta de emulsión es la separación conducida por la densidad. Esto se puede limitar aumentando la viscosidad o la estructura interna dentro del fluido. Por ejemplo, una emulsión que mantiene una viscosidad menor a 20 centipoises, durante todo el

Test estándar, puede aumentar su viscosidad inicial en 100 centipoises por medio de la adición de un viscosificador de la formulación, permaneciendo todavía dentro de una viscosidad comercial aceptable, siempre que esta viscosidad no aumente con el tiempo para exceder los límites aceptables.

Un método para realizar este resultado sería el uso de un agente viscosificador que no cause un aumento sustancial en la viscosidad cuando se agregue primero a una formulación de emulsión, pero que proporcione una viscosidad en aumento durante el proceso normal de la formulación de emulsión para producir emulsión. Esto puede realizarse incluyendo como aditivo a la formulación de emulsión, un polisacárido que haya sido derivado de la manera como se describe en este documento, pero que esté microfibrilado. Cuando la formulación de la emulsión esté entonces sujeta a una energía de corte alto, durante el proceso utilizado para convertir la formulación en emulsión, el corte también microfibrilizará el polisacárido derivado, resultando en el polisacárido microfibrilar derivado de la presente invención, el cual estará presente como parte de la emulsión. El gel producido por el polisacárido microfibrilar derivado entonces se adelgazará bajo el estrés del corte pero se reformará cuando el corte se detenga. Además, la insolubilidad de dicho polisacárido bajo DS/MS puede causar que éste se concentre en la interfase aceite/ agua de las emulsiones aceite y agua, más que en la fase de masa acuosa, lo cual puede ser deseable.

Efectivamente el mismo resultado se puede lograr agregando el polisacárido microfibrilar derivado de la presente invención a una formulación de emulsión, o a la emulsión final, o en cualquier momento durante la producción de la emulsión. Más variaciones incluirían la introducción del polisacárido derivado cuando esté solo parcialmente microfibrilado, en el proceso de fabricación de la emulsión en un punto en el cual el proceso posterior proporcione suficiente energía para completar la microfibrilación. Esto también puede ser posible para realizar parte o toda la derivación en el proceso de producción de la emulsión;

por ejemplo, la formulación de la emulsión puede incluir especies cargadas que se absorberán en las microfibrilas del polisacárido, o estas especies podrán agregarse durante el proceso de la formulación de la emulsión, separadamente o en combinación con el polisacárido. Entonces, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención pueden servir como aditivos estabilizadores para las emulsiones con varias rutas de procesos y están disponibles para obtener este resultado final.

Mientras que la elección del método puede causar alguna variación en las propiedades de la emulsión resultante, el beneficio básico de una estabilidad de la emulsión mejorada deberá ser logrado por cualquier procedimiento que tenga, como resultado final, la presencia del polisacárido microfibrilar derivado de la presente invención en la emulsión final.

Comercialmente, puede ser deseable suministrar a los clientes un polisacárido derivado no microfibrilado como un polvo que, cuando se agrega a una formulación y está sujeto a altos cortes o a otras formas de propiedades de energía adecuadas, se microfibrilará y dará lugar al polisacárido microfibrilar derivado de la presente invención.

Esta estabilidad de emulsión mejorada puede favorecer el uso de formulaciones de emulsión que no se realizarían satisfactoriamente en la ausencia de este polisacárido microfibrilar derivado. Otros de sus beneficios pueden incluir a la retención en el papel, el drenaje mejorado del agua de los sistemas del papel debido a la asociación de los finos llenadores con las microfibrilas retenidas y la resistencia al rompimiento de la emulsión en la presencia de altas concentraciones de sal.

Los materiales derivados electrostáticamente, sujetos de esta invención, han sido también descubiertos para proporcionarle reología a los sistemas acuosos con un rango amplio de pH (entre 2.5 a 10 o más altos) y una fuerza iónica. Esta insensibilidad al pH y a la fuerza iónica facilita el uso en áreas donde existen condiciones de un pH bajo y de altas

200
32
204

condiciones de sal, como sucede con las cremas de cuidado personal y las lociones, los productos alimenticios y similares.

Además de lo anterior, los polisacáridos microfibrilares derivados de la presente invención, representan un vehículo para proporcionar carga, así sea aniónica, catiónica o las dos a un medio dado. Esto puede, como ejemplo representativo, tener utilidad en el tratamiento del agua, en donde partículas cargadas se utilizan para flocular las partículas y otros contaminantes.

Los siguientes ejemplos indican varios métodos posibles para hacer y usar la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención. Estos ejemplos son únicamente ilustrativos y no deben estar limitados a la presente invención en compuestos particulares, procesos condiciones o aplicaciones. A lo largo de esta descripción, “el gelatinado” se define como ocurriendo en donde $G' > G''$, donde G' es el modulo de almacenamiento dinámico y G'' es el modulo de perdida dinámica. Esta es la definición funcional utilizada en EP'011; para los antecedentes generales, ver Ferry J.D., Propiedades Visco-elásticas de los Polímeros, John E. Wiley & Sons, NY, 1980.

Ejemplo 1 (comparativos): Celulosa Microfibrilada no derivada.

Los siguientes tres componentes se pesaron en una jarra de un galón, con los siguientes niveles de porcentaje de peso:

	Peso	Porcentaje	Base peso seco
Pulpa de madera blanqueada con sulfato (humedad 5.2%) (Wayerhauser Company)	74.82g	2.11	2.00
Biocida Germaben ® II (Laboratorios Sutton, Nueva Jersey)	17.50g	0.49	0.49

20133
205

Agua Deionizada (DI)	3445.58g	97.39	97.50
----------------------	----------	-------	-------

La celulosa reposa rápidamente en la parte inferior de la jarra porque no hubo agitación en la pasta aguada. La jarra se agitó para dispersar los sólidos. La pasta aguada se procesó entonces en un homogenizador de dos etapas Gaulin modelo 15MR. La etapa secundaria se determinó en cerca de 1000psi y la etapa primaria se ajustó de manera que la presión total fuera de cerca de 8000 psi, durante un total de 3.5 horas. La pasta aguada resultante tenía una consistencia mucho más gruesa y la celulosa permaneció suspendida. Cuando esta suspensión se diluyó a 1.0% de sólidos en agua (DI), la suspensión resultante fue una pasta aguada viscosa que no exhibía propiedades de gel. Con el tiempo la suspensión 1% se decantó, liberando agua libre en la superficie.

Ejemplo 2: Preparación y Microfibrilización de la celulosa Carboximetil I (CMCI)

Isopropanol (IPA) y agua DI se cargaron en una caldera con nitrógeno roseado, y resina enchaquetada con un agitador conducido por aire, un agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición ecualizada a presión, un condensador de reflujo, un conector de entrada de nitrógeno, una línea de vacío y un acople térmico. La pulpa de sulfato de madera (aproximadamente de 400 μ m de longitud) se le agregó al reactor y a la mezcla de la pasta aguada se agitó durante 10 minutos, después de lo cual, la mezcla fue roseada con nitrógeno por una hora mientras que se enfriaba su temperatura hasta 15°C. El reactor permaneció inmóvil. Se agregó un 50% de NaOH acuoso lentamente en el reactor mientras que la temperatura de la mezcla de la pasta aguada se mantuvo en cerca de 15° C. La pasta aguada se agitó por una hora después de adicionar un cáustico. Se le agregó ácido monocloroacético acuoso (80% MCA) lentamente al reactor por embudo mientras se mantuvo la reacción de la pasta aguada a una temperatura de cerca de 15° C. Después de la adición de MCA, la pasta aguada reaccionó y se calentó a 70° C y se mantuvo a esta temperatura durante 1.5 horas. Luego se enfrió por debajo de 30° C y se le agregó ácido

202-34
206

acético glacial al reactor. La mezcla de la reacción se aspiró luego al vacío y se filtró con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda se mezcló en 565g de 80% de metanol por 15 minutos usando un agitador conducido por aire y un vaso en acero inoxidable molidor y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. Esto se repitió dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados anteriores se diluyó en 1000g de metanol puro usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable por 15 minutos para deshidratarla y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. La torta final se secó con secador de cama de fluidificar línea-laboratorio (modelo número 23852) por 35 minutos (aire seco por 5 minutos, calor seco a 50° C por 10 minutos y calor seco a 70° C por 20 minutos adicionales). El producto carboximetilcelulosa (CMC) se molió usando un molino de marca Retsch (modelo 2M1) con una pantalla de 1 mm. (aún cuando en los ejemplos de este documento se muestra el lavado del producto, la necesidad de la cantidad de lavados dependerá de la aplicación que se desee).

Tabla 1: Recetas CMC I

Todos los pesos en Gramos

Muestr a	Longitud de la celulosa	Peso de la celulosa (base en peso seco)	Peso IPA	Peso H2O	Peso 50% NaOH (aq)	Peso 80% MCA (aq)	Peso ácido acético glacial	DS
1	~400µm	61.36	759	73.6	60	11.8	32.2	0.16
2	~400µm	61.36	729	73.6	60	11.8	32.2	0.18

Preparación de la pasta acuosa CMC: se hicieron 800g 1% CMC de cada muestra en la

Tabla 1 utilizando los siguientes materiales:

203
207

	<u>Peso</u>	<u>Porcentaje peso</u>
CMC	8.00 gramos	1.0±0.06%
Biocido Germaben ® II	4.00 gramos	0.5%
Agua Deionizada	788.00 gramos	98.5±0.06%
Total	800.00 gramos	

El contenedor se cerró y se mezcló para humedecer y dispersar los sólidos CMC. Los sólidos se decantan si permanecen estacionados; el contenedor se removió antes de vaciar la pasta aguada en el homogeneizador.

Homogenización de las pastas acuosas CMC: la suspensión se procesó en el homogenizador equipado con un pote alimentador agitado de la siguiente manera: el homogenizador se encendió antes de que la pasta acuosa fuera cargada. Se procesó una pasta acuosa de 800 gramos durante 20 minutos acerca de 3000 psi reciclando la corriente descargada del homogenizador al pote alimentador. La presión se monitoreó y se efectuaron ajustes apropiados en la rueda manual de la primera etapa para mantener la presión total en cerca de 3000 psi. Cuando el proceso se terminó, el tubo de descarga se re-direccionó de manera que la muestra se pudiera recolectar y almacenar en una jarra tapada.

Prueba reológica de CMC I microfibrilizada: cada muestra de CMC microfibrilizado preparado en el ejemplo 2 se probó luego para verificar sus propiedades reológicas. Los datos se recolectaron en un reómetro Bohlin Cs (Bohlin Instruments, Cranbury, Nueva Jersey). Las propiedades mecánicas dinámicas se midieron incluyendo el modulo de perdida dinámica, la viscosidad compleja y el punto de estrés.

Condiciones para el test de Reometro

Temperatura de barrido: Sistema de Medida: PP40; 25° C-65° C; Estrés de Corte: Automático; Frecuencia: 1Hz; Tasa de Temperatura de Rampa: 5° C/60 segundos; Intervalo de Medida: 20 segundos; Intervalo: 1mm.

204-36
208

Test de Punto de Estrés: Sistema de Medida: CP4/40; Estrés: 6.0E-02 – 1.0E+02; Tiempo de Barrido: 60.0 segundos; Número de Pasos: 30; Temperatura: Manual (25° C); Número de Medias: 1; Intervalo de Medida: 5 segundos.

Test de Barrido de Estrés: Sistema de Medida: PP 40; Temperatura: Manual (25° C); Número de Medidas: 1; Intervalo: 1 ml; Intervalo de Medida: 5 segundos; Frecuencia: 1Hz

Tabla 2: Reología de la CMC microfibrilada I

Muestra	Longitud de la celulosa	DS de CMC I	Punto de Estrés (Pa)	G'@5.75 Pa (Pa)
1	~400µm	0.16	8.08	256
2	~400µm	0.18	No probado	192

Una copia de los espectros mecánicos dinámicos (obtenida por medio del test de barrido del estrés) de la muestra 1 se observa en la figura 1.

Ejemplo 3: Preparación y Microfibrilización de la Celulosa Carboximetil II (CMCII).

Isopropanol (IPA) y agua DI se cargaron en una caldera con nitrógeno roseado, y resina enchaquetada con un agitador conducido por aire, un agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición ecualizada a presión, un condensador de reflujo, un conector de entrada de nitrógeno, una línea de vacío y un acople térmico. La pulpa de sulfato de madera (aproximadamente de 400 µm de longitud) se le agregó al reactor y a la mezcla de la pasta aguada se agitó durante 10 minutos, después de lo cual, la mezcla fue roseada con nitrógeno por una hora mientras que se enfriaba su temperatura hasta 15° C. El reactor permaneció inmóvil . Se agregó un 50% de NaOH acuoso lentamente en el reactor mientras que la temperatura de la mezcla de la pasta aguada se mantuvo en cerca de 15° C. La pasta aguada se agitó por una hora después de adicionar un cáustico. Se le agregó ácido monocloroacético acuoso (80% MCA) lentamente al reactor por embudo mientras se mantuvo la reacción de la pasta aguada a una temperatura de cerca de 15° C. Después de la

205-95
209

adición de MCA, la pasta aguada reaccionó y se calentó a 70° C y se mantuvo a esta temperatura durante 1.5 horas. Luego se enfrió por debajo de 30° C y se le agregó ácido acético glacial al reactor. La mezcla de la reacción se aspiró luego al vacío y se filtró con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda se mezcló en 565g de 80% de metanol por 15 minutos usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. Esto se repitió dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados anteriores se diluyó en 1000g de metanol puro usando un agitador conducido por aire y un vaso de acero inoxidable molidor por 15 minutos para deshidratarla y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y una tira de estancamiento de caucho. La torta final se secó con secador de cama de fluidificar línea-laboratorio (modelo número 23852) por 35 minutos (aire seco por 5 minutos, calor seco a 50ª C por 10 minutos y calor seco a 70° C por 20 minutos adicionales). El producto carboximetilcelulosa (CMC) se molió usando un molino de marca Retsch (modelo 2M1) con una pantalla de 1 mm.

Tabla 3: Recetas CMC II

(todos los pesos en gramos)

Muestra #	Longitud de la Celulosa	Wt Celulosa (dry wt. Basis)	Wt. IPA	Wt. H ₂ O	Wt. 50% NaOH (aq)	Wt. 80% MCA (aq)	DS
1	~400µm	77.1	937.5	141.64	12.50	8.63	0.04
2	~400µm	61.69	750	113.32	10.00	6.90	0.06
3	~400µm	77.11	937.5	141.64	25.00	17.25	0.13
4	~400µm	61.91	750	113.09	20.00	13.95	0.15

206
210

5	~400µm	61.30	750	113.09	20.00	13.79	0.17
6	~400µm	61.91	750	113.09	20.00	13.79	0.17
7	~400µm	61.43	750	113.58	23.60	16.27	0.19
8	~400µm	61.62	750	109.38	28.00	19.32	0.23
9	~400µm	61.88	750	108.12	30.00	20.70	0.28
10	~400µm	61.43	750	706.08	35.00	24.15	0.31
11	~400µm	61.43	750	108.58	30.00	20.70	0.34
12	~200µm	62.60	750	116.41	12.00	8.28	0.10
13	~200µm	62.60	750	112.91	19.00	13.11	0.17

La preparación de la pasta acuosa y el proceso homogenizador se ejecutaron como en el ejemplo 2.

El test reológico se ejecutó como se describe en el ejemplo 2.

Tabla 4: Reología de la CMC II Microfibrilada

Muestra #	Longitud de la Celulosa	DS de CMC I	Punto de Estrés (Pa)	G'@5.75 Pa (Pa)	G'@ 25°C/50°C (Pa)
1	~400µm	0.04	No probada	125	145/168
2	~400µm	0.06	No probada	139	161/160
3	~400µm	0.13	18.0	467	508/493
4	~400µm	0.15	No probada	467	441/429
5	~400µm	0.16	18.1	474	436/450
6	~400µm	0.17	34.7	436	452/462

207 31
211

7	~400µm	0.19	28.1	306	331/352
8	~400µm	0.23	21.4	148	137/145
9	~400µm	0.28	18.0	114	No probada
10	~400µm	0.31	14.7	12.9	12.3/12.6
11	~400µm	0.34	11.4	19	24.4/24.9
12	~200µm	0.10	8.08	339	No probada
13	~200µm	0.17	16.1	354	No probada

Una copia de los espectros mecánicos dinámicos (obtenidos por medio del test de barrido del estrés) de la muestra 3 se observa en la figura 2.

Ejemplo 4:

Isopropanol (IPA) y agua DI se cargaron en una caldera con nitrógeno roseado, y resina enchaquetada con un agitador conducido por aire, un agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición ecualizada a presión, un condensador de reflujo, un conector de entrada de nitrógeno, una línea de vacío y un acople térmico. La pulpa de sulfato de madera (aproximadamente de 400 µm de longitud) se le agregó al reactor y a la mezcla de la pasta aguada, se agitó durante 10 minutos, después de lo cual, la mezcla fue roseada con nitrógeno por una hora mientras que se enfriaba su temperatura hasta 15° C. El reactor permaneció inmóvil . Se agregó un 50% de NaOH acuoso lentamente en el reactor mientras que la temperatura de la mezcla de la pasta aguada se mantuvo en cerca de 15° C. La pasta aguada se agitó por una hora después de adicionar un cáustico. Se preparó un monocloraacetato de sodio acuoso mezclando 80% MCA, 50% de NaOH acuoso y agua DI. Esta solución se agregó lentamente al reactor por embudo mientras se mantuvo la reacción de la pasta aguada a una temperatura de cerca de 15° C. Después de la adición de

209
 213

5	~400µm	61.62	750	105.88	18.64	24.15	16.36	10.0	0.29
6	~400µm	61.88	750	102.47	21.31	27.60	18.69	10.0	0.31
7	~200µm	62.60	750	116.41	6.39	8.28	5.61	10.0	0.08
8	~200µm	62.60	750	112.91	10.12	13.11	8.88	10.0	0.16
9	~200µm	62.60	750	110.61	12.57	16.28	11.03	10.0	0.21
10	~200µm	62.60	750	117.12	15.67	20.30	13.75	10.0	0.26

La preparación de la pasta acuosa y proceso de homogenizado se ejecutaron como en el ejemplo 2, excepto por la Muestra No. 7, la cual se procesó en 30 minutos. El test reológico se realizó como se describe en el ejemplo 2.

Tabla 6: Reología de Microfibrilado CMC III

Muestra #	Longitud de la Celulosa	DS de CMC III	Punto de Estrés (Pa)	G'@5.75 Pa (Pa)	G' □ 425°C/50°C (Pa)
1	~400µm	0.06	14.7	281	316/310
2	~400µm	0.12	51.4	568	520/586
3	~400µm	0.16	28.1	564	607/649
4	~400µm	0.24	18.1	457	414/474
5	~400µm	0.29	21.4	298	292/303
6	~400µm	0.31	44.7	288	No probada
7	~200µm	0.08	4.70	238	No probado
8	~200µm	0.16	29.5	4.83	No probado
9	~200µm	0.21	18.1	339	No probado
10	~200µm	0.26	21.4	288	No probado

Ejemplo 5: Preparación CMC con Lavado en Agua de la Torta húmeda

Isopropanol (IPA) y agua DI se cargaron en una caldera con nitrógeno roseado, y resina enchaquetada con un agitador conducido por aire, un agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición ecualizada a presión, un condensador de reflujo, un conector de entrada de nitrógeno, una línea de vacío y un acople térmico. La pulpa de sulfato de madera (aproximadamente de 400 μm de longitud) se le agregó al reactor y a la mezcla de la pasta aguada, se agitó durante 10 minutos, después de lo cual, la mezcla fue roseada con nitrógeno por una hora mientras que se enfriaba su temperatura hasta 15° C. El reactor permaneció inmóvil. Se agregó un 50% de NaOH acuoso lentamente en el reactor mientras que la temperatura de la mezcla de la pasta aguada se mantuvo en cerca de 15° C. La pasta aguada se agitó por una hora después de adicionar un cáustico.. Después de la adición de MCA, la pasta aguada reaccionó y se calentó a 70° C y se mantuvo a esta temperatura durante 1.5 horas. Luego se enfrió por debajo de 30° C y la mezcla de la reacción se aspiró luego al vacío y se filtró con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda se mezcló en 650g de agua DI por 15 minutos usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. Esto se repitió una vez más. La torta húmeda obtenida de los dos lavados anteriores se diluyó en 1000g de metanol puro usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable por 15 minutos para deshidratarla y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y una tira de estancamiento de caucho. La torta final se secó en el secador de cama de fluidificar por 35 minutos (aire seco por 5 minutos, calor seco a 50° C por 10 minutos y calor seco a 70° C por 20 minutos adicionales). El producto se molió usando un molino de marca Retsch con una pantalla de 1 mm.

211
215

Tabla 7: Recetas CMC Lavada en Agua

(todos los pesos en gramos)

Muestra #	Longitud de la Celulosa	Wt. IPA	Wt. H ₂ O	Wt. 50% NaOH (aq)	Solución NaMCA			DS
					80% MCA	50% NaOH	H ₂ O	
1	61.88	750	110.5	10.12	13.11	8.88	10.0	0.10
2	60.06	750	110.5	10.12	13.11	8.88	10.0	0.13

Texto

Tabla 8 Reología de las Muestras de CMC Lavado en Agua

Muestra	DS de CMC	Punto de Estrés (Pa)	G'@5.75 Pa (Pa)
1	0.10	37.4	724
2	0.13	34.7	855

Una copia de los espectros mecánicos dinámicos (obtenidos por el test de barrido del stress) de la Muestra 2 se observa en la Figura 4.

Ejemplo 6: **Reacciones de Sólidos Altos**

Sulfato de Pulpa de madera (cerca de 200 µm de longitud)) se cargaron en un Mezclador Abbey Ribbon 8modelo 0 RM, Paul O. Abbe, Inc., Little Falls, Nueva Jersey) equipado con una boca para rociar. El reactor se selló y el sistema permaneció inmóvil con nitrógeno bajo agitación lenta. La Agitación se incrementó a cerca de 125 rpm y una solución de NaOH acuoso y agua DI se rociaron en el reactor. La mezcla se mezcló por una hora a la temperatura ambiente. Una solución acuosa de monocloroacetato de sodio (NaMCA) se roció en el reactor y la temperatura de este último se elevó a 75ª C y se mantuvo por 2 horas. Se roció ácido glacial acético en el reactor y el rector se enfrió a aproximadamente 30ª C. El producto se diluyó en 3 litros de agua por 15 minutos y se filtró usando una tira de xxx de caucho. Este proceso de dilución/filtrado se repitió tres veces más. La torta final

212
216

filtrada se secó en un secador fluidificador de cama y se molió en un molino de marca Restch usando una pantalla de 1 mm.

Tabla 9: Recetas de Altos Sólidos

(todos los pesos en gramos)

Muestra	Peso. Celulosa (base peso seco)	Peso H ₂ O	Peso 50% NaOH (aq)	Peso NaMCA (NaMCA/H ₂ O)	Ácido acético	DS
1	500	93	62.8	105/128.3	0	0.10
2	180	64.8	43.2	45.3/55.4	8.6	0.17

Preparación de la pasta acuosa: como en el Ejemplo 2, excepto por que la Muestra No. 2 (DS=0.17) se trabajó como una pasta de 10% de sólidos en agua. Esta pasta se mezcló con más agua y Germaben ®II para hacer una nueva pasta, la cual se procesó en el homogenizador.

	Peso	% Peso
10% CMC de pasta acuosa	80.07 gramos	10.00%
Biocido Germaben®II	4.01 gramos	0.50%
Agua Deionizada	716.88 gramos	89.50%
Total	800.96 gramos	

Puesto que la pasta acuosa final es de 10% del peso de una pasta CMC de 10%, el nivel de CMC es el 1% normal por peso. La homogenización se realizó como en el Ejemplo 2, excepto porque la muestra No. 2 se procesó for 25 minutos y el test reológico se ejecutó como en el ejemplo 2.

Tabla 10: Reología de las Muestras de Altos Sólidos

Muestra	DS de CMC	Punto de Estrés	G'@5.75 Pa (Pa)
1	0.10	18.1	248
2	0.17	31.4	427

Una copia de los espectros mecánicos dinámicos (obtenidos por el test de barrido del stress) de la Muestra 2 se observa en la Figura 5.

Ejemplo 7: Preparaciones de CMC Microfibrilada Lista para Gel

Los gel se hicieron como se escribe en la preparación de la pasta acuosa con los pasos del proceso de homogenización en el Ejemplo 2 usando CMC II como se realizó en el Ejemplo 3 (DS cerca de 0.16). los geles se procesaron entonces como sigue (la siguiente descripción pertenece a la muestra número 1 en la Tabla 11, y un procedimiento similar se usó para todas las demás muestras):

Aproximadamente 2800ml de alcohol isopropilo se agregaron a un paso de acero inoxidable de 12 cuartos de galón con conexión a tierra (SS). El IPA se mezcló a la velocidad máxima de un mezclador conducido por

Aire de la casa. Una cuchilla SS colocada en un eje SS se utilizó para mezclar el IPA. Alrededor 1400 gramos de gel CMC II al 1% se agregaron lentamente al IPA mezclado. La Proporción del material fue de 2ml IPA /1gramo gel tomo al rededor de 5 minutos para agregar el gel al IPA. El vaso se cubrió con película plástica y la pasta acuosa se mezcló durante 10 minutos.

Cuando pasaron 10 minutos, la pasta acuosa se filtró por entre un paño sintético. La pasta se filtró usando la gravedad. Esta pasta se cubrió con película plástica la filtración para reducir la evaporación IPA. Ocasionalmente el gel del paño se mezcló con una espátula plástica para ayudar la velocidad de la filtración. Cuando parecía que la filtración había llegado tan lejos como podía, la torta húmeda se transfirió de nuevo al vaso SS de 12 cuartos de galón.

214
218

Aproximadamente 2800 ml de IPA fresco se agregaron al vaso y la pasta acuosa se mezclo de nuevo durante 10 minutos con la cuchilla /mezcladora de aire. La pasta se filtró entonces con un embudo Büchner es una marca de 20cm con papel filtro número 415 VWR. La pasta húmeda se transfirió a un plato en vidrio de cristalización. El plato y la pasta húmeda se colocaron en un horno a 80° C bajo vacío durante la noche para secado. La mezcla se secó a un peso constante. Los sólidos se molieron en un mezclador Waring.

Los geles deshidratados se examinaron para rehidratación de la siguiente manera: una premezcla de agua DI y Germaben ® II se prepararon.

	Peso	% Peso
Agua Deionizada	788.00 gramos	99.49%
Total	4.00 gramos	0.51%

La solución agua/ Germaben ® II empezaron en una copa del mezclador Waring junto con el CMC listo para gel seco de acuerdo con las recetas en la Tabla 11. la copa del mezclador se cubrió y la muestra se mezcló hasta que pareció homogénea. El gel resultante se transfirió a una jarra de vidrio. Luego se mezcló en un mezclador normal. El test reológico se ejecutó como se describe en el ejemplo II.

Tabla 11 : Reología de RTG CMC

Muestra	Wt.% water/Germaben®II	Wt%RTG CMC	Punto de Estrés (Pa)	G'@5.75 Pa (Pa)
1	99.75	0.25	2.4	5.61
2	99.5	0.50	10.7	68.6
3	99.0	1.00	25.7	328
4	98.5	1.50	51.0	731
5	98.0	2.00	95.3	1400

215
219

Una copia de los espectros dinámicos mecánicos (obtenidos por el test de barrido del estrés) de la muestra 1 hasta la 5 se observa en las Figuras 6 hasta la 10 respectivamente.

Ejemplo 8 A: Proceso de ácido para la preparación del listo para gel microfibrilar CMC.

Un gel preparado como el ejemplo 3 se acidificó usando HCl para ajustar el pH a cerca de 2.7. El gel se centrifugó para remover cerca del 60% del agua. El gel concentrado se convirtió en forma RTG mezclándolo con un IPA equivalente a 2 veces el peso del gel, seguido por filtración en un embudo Büchner y una segunda mezcla con 2 veces el peso del IPA. La torta húmeda se secó en un horno al vacío.

Los sólidos secos se rehidrataron a 1% en agua/ Germaben ® II biocido una pequeña cantidad de soda para hornear se agregó y la muestra se mezcló en el mezclador. La viscosidad se elevó gradualmente con el batido y la mezcla se convirtió en gel. El pH fue de cerca de 6.9.

El test reológico se realizó como se escribe en el ejemplo 2. $G'@5.75 \text{ Pa}$: 226 Pa, una copia de los espectros dinámicos mecánicos (obtenidos por el test de barrido del estrés) se observa en la figura 11

Ejemplo 8 B: proceso de ácido para la preparación del listo para gel microfibrilar CMC.

A un segundo lote de gel como se hizo en el ejemplo 3 se le ajustó el pH a alrededor de 2.7 con HCl concentrado. La muestra se centrifugó y alrededor de 62% del agua se removió. A cerca de 97g de gel concentrado se convirtieron en pasta acuosa con 150ml y pa. El pH se ajustó a 7.0 durante el proceso de la pasta por adición de una pequeña cantidad de soda para hornear. La pasta acuosa se filtró en embudo Büchner y la mitad de la torta húmeda (muestra A) se pesó en un plato de cristalización para secado. Para la muestra B, la otra mitad de la torta húmeda se mezcló con cerca de 75ml de IPA. Esta torta se filtró en un

embudo Büchner y se oprimió con una cinta de estancamiento de caucho para remover tanto IPA como fuera posible. Las dos tortas húmedas se secaron a un peso constante bajo vacío y los sólidos se molieron en un mezclador Waring.

La muestra A se mezcló con agua para un total de nivel de sólidos de 1% y se gelatinó rápidamente. El pH fue de cerca de 5.8. la muestra B se gelatinó más rápidamente cuando se mezcló en agua con un nivel de sólidos de 1%.

El test reológico se efectuó como se describe en el ejemplo 2.

Muestra A: $G'@5.4$ pa: 4.71 Pa, Punto de Estrés: 34.0 Pa. Una copia de los espectros dinámicos mecánicos (obtenidos por el test de barrido del estrés) se observa en la figura 12.

Muestra B: $G'@5.4$ pa: 4.03 Pa, Punto de Estrés: 35.7 Pa. Una copia de los espectros dinámicos mecánicos (obtenidos por el test de barrido del estrés) se observa en la figura 13.

Ejemplo 9: Derivación de la Celulosa microfilar

Isopropanol (602.8g) y agua DI (86.4g) se cargaron en una caldera con nitrógeno roseado, y resina enchaquetada con un agitador conducido por aire, un agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición ecualizada a presión, un condensador de reflujo, un conector de entrada de nitrógeno, una línea de vacío y un acople térmico. La celulosa microfibrilada del Ejemplo 1 se filtró al vacío con un embudo de vidrio y una tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda se mezcló en 565g de 80% de Isopropanol (IPA) por 15 minutos usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. Esto se repitió dos veces más. La torta resultante, comprendida por 36 mg de celulosa microfibrilada, 228g de IPA y 36g de agua DI se le agregó al reactor y a la mezcla de la pasta aguada, se agitó durante 10 minutos, después de lo cual, la mezcla fue roseada con nitrógeno por una hora mientras que se enfriaba su temperatura hasta 15° C. El reactor permaneció inmóvil. Se agregó un 50% de NaOH (10.52g) acuoso lentamente en el reactor mientras que la

temperatura de la mezcla de la pasta aguada se mantuvo en cerca de 15° C. La pasta aguada se agitó por una hora después de adicionar un cáustico. Se le agregó lentamente al reactor ácido monocloroacético acuoso (7.26g de 80% MCA ac) por embudo manteniendo la pasta acuosa a una temperatura de cerca de 15° C. Después de la adición de MCA, la pasta aguada reaccionó y se calentó a 70° C y se mantuvo a esta temperatura durante 1.5 horas. Luego se enfrió por debajo de 30° C y la mezcla de la reacción se aspiró luego al vacío y se filtró con un embudo de vidrio y con tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda se mezcló en 565 g de metanol a 80% por 15 minutos usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y con una tira de estancamiento de caucho. Esto se repitió dos veces más. La torta húmeda obtenida de los tres lavados anteriores se diluyó en 1000g de metanol puro usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable por 15 minutos para deshidratarla y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y una tira de estancamiento de caucho. La torta final se secó en el secador de cama de fluidificar por 35 minutos (aire seco por 5 minutos, calor seco a 50° C por 10 minutos y calor seco a 70° C por 20 minutos adicionales). El producto se molió usando un molino de marca Retsch con una pantalla de 1 mm. El DS del material resultante fue de 0.14.

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

Preparación de la Pasta Acuosa: lo mismo que en el ejemplo 2. la homogenización se realizó como en el ejemplo 2, excepto donde se mencionó de otra manera y el test reológico se ejecutó como en el ejemplo 2.

Punto de Estrés: 5.75 Pa, G' @5.75 Pa: 363 Pa. Una copia de los espectros dinámicos mecánicos (obtenidos por el test de barrido del estrés) se observa en la figura 14.

Ejemplo 10. Celulosa Alternativa.

218 50
222

La CMC se produjo como en el ejemplo 3 usando la fuente de celulosa y la receta de la tabla 12.

Tabla 12: Receta de la Celulosa Alternativa

(todos los pesos en gramos)

Muestra	Celulosa fuente	Peso Celulosa (peso en base seco)	Peso IPA	Peso H ₂ O	Peso 50% NaOH (ac)	Peso 80% MCA (ac)	DS
1	Avicel® pH-101NF (-90)	62.01	750	113.49	19.00	13.11	0.16
2	Masa flocosa Solka® (1)	61.23	750	114.27	19.00	13.11	0.19
3	CTMP(2)	54.5	750	121	19.00	13.11	0.22

(1) una masa flocosa Solka (grado 300 FCC) obtenido por Fiber Sales & Development Corp., Urbana, Ohio.

(2) CTMP Blanqueado (Pulpa Termomecánica Química) obtenido de SCA Graphic Sundsvall AB, Timra, Suecia.

La preparación de la pasta acuosa de la muestra de masa flocosa Solka (Muestra 2) se preparó como en el ejemplo 2.

El proceso homogenizador se realizó como en el ejemplo 2 y el test reológico se ejecutó como en el ejemplo 2.

Tabla 13: Reología

Muestra	Celulosa Fuente	DS de CMC	Punto de estrés ¹ (Pa)	G'@5.75 Pa (Pa)
2	Masa Flocosa Solka	0.19	22.4	141

¹Del test de punto del estrés/test del barrido del estrés.

Una copia de los espectros dinámicos mecánicos de la muestra 2 se observa en la figura 15.

Ejemplo 11: Microfibrilización de CMC con un mezclador de choque.

Las muestras usadas fueron suspensiones a 0.5%, 1.0% y 1.5% de DS CMC bajo preparado como en el ejemplo 3. cada pasta acuosa pesó un total de 100 gramos. Ningún biocida Germaben®II se utilizó en la muestras procesadas en el mezclador de choque. Las pastas acuosas se prepararon pesando los componentes en cuatro jarras de vidrio de cuatro onzas. Las jarras se taparon y se mezclaron para humedecerse y dispersar los sólidos CMC.

	Muestra#1(0.5%)	Muestra#2(1.0%)	Muestra#3(1.5%)
CMC	0.50 gramos	1.0 gramos	1.5 gramos
Agua DI	99.5 gramos	99.0 gramos	98.5 gramos

Un mezclador de choque de la Corporación Microfluidics Modelo M110 Series se baldeó con agua DI antes de uso. La presión se ajustó a la configuración deseada a medida que el agua se bombeaba. El mezclador de choque se corrió de manera que el agua DI se bombeaba hasta que estuviera justo en la parte inferior de la carga del embudo. Un baño de calor se usó para controlar la temperatura del tubo del mezclador de choque determinada en 50° C.

La jarra de la muestra se revolvió de nuevo hasta antes de cargar el embudo de muestra. La muestra se cargó en el embudo. Un batidor eléctrico se encontraba en el embudo de la muestra. Éste se encendió para ayudar a mantener la CMC suspendida homogéneamente.

222
726

Un sulfato de pulpa de madera, un alcohol butil-tert (TBA), acetona, isopropanol (IPA) y agua DI se cargaron en una caldera con nitrógeno roseado, y un reactor Chemco, Tulsa, OK). El reactor se inmovilizó con nitrógeno y la temperatura se ajustó a 20 ° C

Se agregó un 50% de NaOH al reactor y la mezcla se agitó por 45 minutos a 20 ° C. La pasta aguada se enfrió hasta 50° C y se agitó por cuarenta y cinco minutos. Después de adicionarle EO, la reacción se calentó a cerca de 90 ° C y se mantuvo en 90 ° C con agitación por 30 minutos. La reacción se enfrió a cerca de 50 ° C y se le agregó ácido nítrico al 70%. Luego se enfrió por debajo de 30° C y la mezcla de la reacción se aspiró luego al vacío y se filtró con un embudo de vidrio y con tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda se diluyó en 600g de acetona al 80% usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable por 15 minutos para deshidratarla y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y una tira de estancamiento de caucho. La torta húmeda obtenida de los tres lavados anteriores se diluyó en 1000g de acetona al 100% usando un agitador conducido por aire y un molino en acero inoxidable por 15 minutos para deshidratarla y luego se filtró y se aspiró al vacío con un embudo de vidrio y una tira de estancamiento de caucho. La torta final se secó en el secador de cama de fluidificar por 35 minutos (aire seco por 5 minutos, calor seco a 50ª C por 10 minutos y calor seco a 70° C por 20 minutos adicionales). El producto se molió usando un molino de marca Retsch con una pantalla de 1 mm.

Tabla 15: Recetas HEC

(todos los pesos en gramos)

Muestra #	Celulosa	TBA	IPA	Acetona	H ₂ O	50% NaOH	EO	70% Acido Nítrico	MS
1	46.0	517.8	8.6	7.9	63.5	13.0	16.1	14.6	0.7

223 27

2	49.77	517.8	8.6	7.9	59.73	127.7	10.6	14.6	0.8
3	49.77	517.8	8.6	7.9	59.73	13.0	19.5	14.6	1.3

La preparación de la pasta acuosa del proceso homogenizador se realizó como en el ejemplo 2, excepto porque se requirieron pases menores para procesar un gel.

Tabla 16: Reología de HEC Microfibrilado

Muestra	MS de HEC	Punto de Estrés (Pa)	G'@5.75Pa (Pa)
1	0.7	1.66	43.6
2	0.8	3.65	10.3
3	1.3	2.98	2.96

Una copia de los espectros dinámicos mecánicos (obtenidos por el test de barrido del estrés) de las muestras 1 hasta 3 se observan en las figuras 20 a 22.

Ayudas de drenaje en la manufactura del papel: los siguientes ejemplos demuestran la efectividad del polisacárido microfibrilar derivado como una ayuda para mejorar el drenaje.

Las medidas de drenaje se realizaron en un probador Canadian Standard Freenes (CSF), utilizando una pulpa blanqueada Kraft consistente en 70% de madera dura y 30% de madera blanda. Todos los tests se ejecutaron en agua pesada con pH de 7.95-8.05, alcalinidad de 50ppm (como carbonato de calcio) y dureza de 100ppm (como carbonato de calcio) usando el método T y TAPPI 227 om-92. una consistencia de pulpa de 0.3% se usó. Los valores CSF más altos indican un mejor drenaje (más rápido).

Los siguientes resultados se obtuvieron después de utilizar CMC microfibrilado RTG preparado en el ejemplo 7 el cual tiene un grado de sustitución de cerca de 0.17 de grupo de carga por unidad amidoglucosa. Todas las cargas se calcularon como porcentaje de aditivo (bases secas) relativo a la pulpa.

Ejemplo 14: RTG CMC Muestra del Material Solo

228

%RGT	
Material CMC	
<u>(basado en pulpa)</u>	<u>CSF</u>
0	210
0.025	274
0.050	285
0.100	315
0.200	317

Ejemplo 15: RTG CMC Muestra del Material y Hercules Reten® 1232 (R-1232)

VALORES CSF

% Material RTG	0.1%	0.2%
<u>(basado en pulpa)</u>	<u>R-1232</u>	<u>R-1232</u>
0	380	462
0.1	485	591
0.2	526	608
0.4	587	637
0.6	572	671

Ejemplo 16: RTG CMC Muestra del Material y Hercules Reten® 557H resina (K-557H)

Se utilizó una proporción constante de 2:1 de K-557H para el material (Kymene es una marca registrada de Hercules Incorporated).. Dos pulpas diferentes se utilizaron para comenzar, una con una alta libertad relativa y la otra con una libertad baja.

225
229

% Material RTG (basado en pulpa)	% <u>K-557H</u>	Pulpa 1 <u>CSF</u>	Pulpa 2 <u>CSF</u>
0	0	184	413
0.1	0.2	281	531
0.2	0.4	321	565
0.4	0.8	382	574

Ejemplo 17: RTG CMC Material y Hercules Kymene 450 resina (K-450)

Se utilizó una proporción constante de 2:1 de K-450 para tomar las muestras de los materiales. Dos pulpas diferentes se utilizaron para comenzar, una con una alta libertad relativa y la otra con una libertad baja.

% Material RTG (basado en pulpa)	% <u>K-450</u>	Pulpa 1 <u>CSF</u>	Pulpa 2 <u>CSF</u>
0	0	184	413
0.1	0.2	285	536
0.2	0.4	335	546
0.4	0.8	357	562

Como con CMC regular, el material de muestra demuestra la actividad de la fuerza eh seco y en mojado de los aditivos tales como Hercules Kymene 557H o la resina Kymene 450. Así, la ventaja del uso del material de muestra es que provee una fuerza húmeda/fuerza seca/drenaje/ayuda de retención.

Uso en composiciones de encolado del papel: los siguientes ejemplos relativos al uso de CMC li como se hizo en el ejemplo 3, con un DS de cerca de 0.15 en conexión con las composiciones usadas en el encolado del papel.

Ejemplo 18

726
220

Se utilizó un vaso de 600 ml para combinar 66.0 gramos de Precis 787 de queteno amortiguador (disponible en Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware; Precis es una marca registrada de Hercules Incorporated), 1.5g de CMC II (como en el ejemplo 3, DS a cerca de 0.15) y 232.5 gramos de agua DI. Esta pre-mezcla se dispersó revolviendo por 2 minutos con un mezclador de alto corte rotor Tekmar Ultra turax SD45 (Tekmar Company, Cincinnati, Ohio) con una energía configurada en 50. Esta pre-mezcla se vertió rápidamente en la cámara alimentara del mezclador de choque. Con un batido de cerca de 250 RPM, la premezcla se pasó por el mezclador de choques con su presión configurada en 5000 psi. La emulsión se recolectó y se le hizo un segundo pase. El producto del segundo apse se recolectó en una jarra limpia, se le agregó una barra de revolver, la jarra se tapó y luego se enfrió en una baño de agua de 5 a 15° C.

Ejemplo 19

Como en el ejemplo 18, usando 66g de queteno amortiguador Precis, 1.5g del material de muestra, 66.0g de sulfato de aluminio al 50% (18H₂O) de solución en agua y 166.5g de agua DI.

Ejemplo 20

El mismo del ejemplo 18, usando 66.0g de queteno amortiguador Precis, 1.5g del material de muestra, 132.0g de una solución que contiene 25% (peso) de sulfato de aluminio, (18H₂O), agua deionizada y una alcalinidad suficiente para levantar el pH a 4.0; y 100.5g de agua DI.

Ejemplo 21

Como en el ejemplo 18, usando 66.0g de queteno amortiguador Precis; 75.0 g de una solución al 2% de CMC 7M (DS de 0.7) (Hercules Incorporated, Wilmington DE) en agua deionizada y 132.0g de una solución que contenga 25% (peso) de sulfato de aluminio

227
234

(18H20), agua deionizada y una alcalinidad suficiente para levantar el pH a 4.0; y 27.0 g de DI.

Ejemplo 22

3.0g de CMC II (como se hizo en el ejemplo 3, DS de cerca de 0.15) donde disperso en 465g de agua DI por 5 minutos usando el mezclador de alto corte con una configuración de energía de 50, luego se dan tres pases por el mezclador de choque a 5000 psi. Como en el ejemplo 18, 66.0 g de queteno amortiguador Precis se combinaron con 234.0g del material de la muestra en agua gel DI, mezclada usando el mezclador de alto corte con una energía de 50, luego se le dieron dos pases por el mezclador de choque a 5000 psi y se enfrió.

Ejemplo 23

4.0g de CMC II (como se hizo en el ejemplo 3, DS de cerca de 0.159 se dispersó en 400g de agua DI por 5 minutos usando el mezclador de alto corte configurado con una energía de 50, luego se le dieron tres pases por el Microfluidizador a 5000 psi para obtener gel.

En una jarra de boca de 8 onzas, 176.0 gramos de queteno amortiguador Precis y 224.0 gramos de agua DI se combinaron. La pre-mezcla se revolvió en el mezclador de alto corte por 5 minutos con una energía de 50 y luego se vertió rápidamente en la cámara de alimentación de este mezclador de choque. Con un mezclador mecánico de cerca de 250 RPM, la pre-mezcla se pasó dos veces por el mezclador de choque configurado en 5000 psi. 150.0g del gel fabricado anteriormente se combinaron con 150.0g de emulsión al 44% de queteno amortiguador Precis y se revolvió por 5 minutos usando el mezclador de alto corte con una energía de 50.

Ejemplo 24

En una jarra de boca de 8 onzas, 66.0 gramos de queteno amortiguador Precis 787 y 1.5 g de material de intercambio solvente seco, realizado en el ejemplo 7 (DS de cerca de 0.16) y 232.5 gramos de agua DI se combinaron. La pre-mezcla se revolvió en el mezclador de alto

728-65
232

corte por 5 minutos con una energía de 50 y luego se vertió rápidamente en la cámara de alimentación de este mezclador de choque. Con un mezclador mecánico de cerca de 250 RPM, la pre-mezcla se pasó por el mezclador de choque configurado en 5000 psi. La emulsión se recolectó y se efectuó un segundo pase. El producto de este pase se recolectó en una jarra limpia, se le agregó una barra de revolver y la jarra se tapó y enfrió en un baño de agua de 5 a 15° C.

Las siguientes páginas proporcionan los resultados de los tests para la muestra de las emulsiones usando el Método Estándar TAPPI T560.

Tabla 17: Superficie de encolado del ejemplo 18 por medio de las emulsiones de encolado del ejemplo 24

(formulación de peso en gramos)

Ejemplo #	18	19 ¹	20	21	(pre-shear)		
					(gel MF)	(gel MF)	(RTG)
					22	23 ¹	24
Precis 787	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00
CMC Microfibrilado	1.50	1.50	1.50		1.50	1.50	1.50
50% Alum		66.00					
25% Alum pH 4.0			132.00	132.00			
2%CMC 7M				75.00			
Agua DI	232.50	166.50	100.50	27.00	232.50	232.50	232.50
Total	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0
Rotor-de Corte	<u>2min.@50</u>	<u>2min.@50</u>	<u>2min.@50</u>	<u>2min.@50</u>	<u>2min.@50</u>	<u>2min.@50</u>	<u>2min.@50</u>
Mezclador Cortador de Choque	<u>2X@5kpsi</u>	<u>2X@5kpsi</u>	<u>2X@5kpsi</u>	<u>2X@5kpsi</u>	<u>2X@5kpsi</u>		<u>2X@5kpsi</u>

224

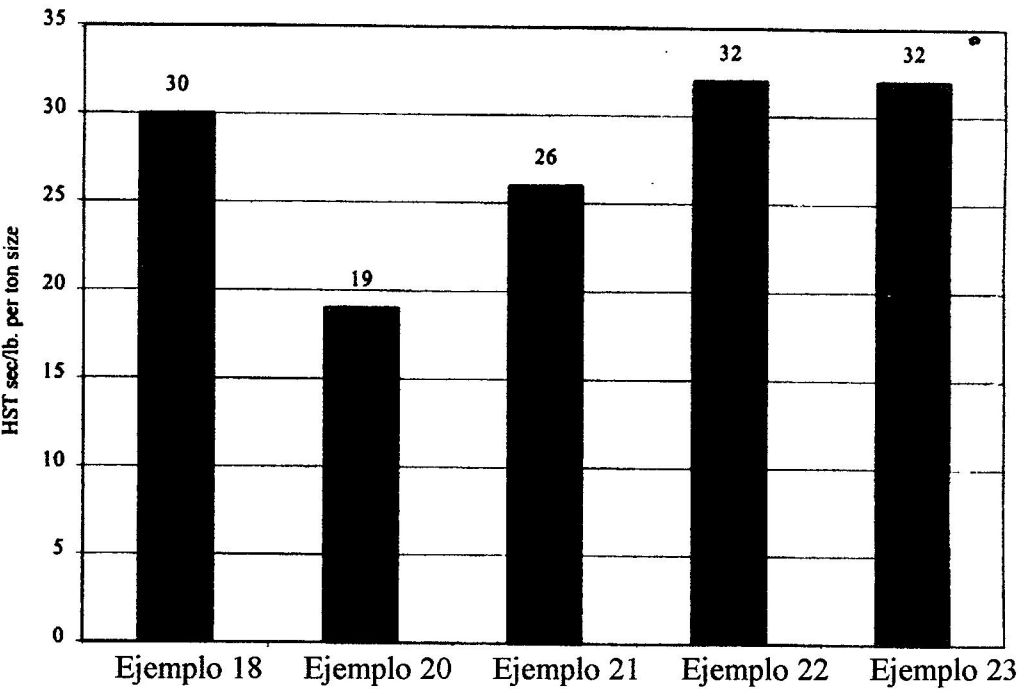
230

1 – Los Ejemplos 19 y 23 dieron como resultado emulsiones que se rompieron durante la noche y no eran adecuadas para probar su superficie al día siguiente. La falla del Ejemplo 19 es muy probablemente debida al bajo pH resultante de la presencia de 50% alum y puede corregirse elevando el pH del alum. Sin estar ligados a ninguna teoría en particular, se conoce que el aluminio puede aparecer en una forma polimérica y así puede formar un co-acerbato, con pH más alto. En general, el pH del alum, coruro poli-aluminio u otra sal de aluminio preferiblemente deberá ser lo más cercano posible al pKa de la celulosa microfibrilar derivada. Así, en el Ejemplo 18, la adición de solución de alum con pH bajo al 50% dió como resultado una emulsión con estabilidad pobre, mientras que las recetas de los Ejemplos 18 y 20, efectuadas sin alum o con alum cuyo pH había sido elevado a pH 4.0, dieron buenas emulsiones. En el ejemplo 23, al agregar el gel microfibrilado sin un segundo corte en el mezclador de alto choque como en el Ejemplo 22, dió una emulsión que no fue estable durante la noche y así no pudo ser probada al siguiente día.-

Las emulsiones de los Ejemplos 18, 20, 21, 23 y 24 fueron luego probados en composiciones de tamaño, y se muestran los resultados en la Gráfica 1. El procedimiento usado para obtener estos datos fue el siguiente: todas las muestras fueron hechas con 5% (peso) D-150 de almidón (Grain Processing Corp., Muscatine, IA). Se encolaron a presión cinco piezas de papel y una hoja húmeda de recoger para cada ejecución, usando una prensa de encolado de corte húmedo.

Se presionó en seco cada hoja con un tambor secador a $220^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$ por 20 segundos. Se determinó el peso de la humedad de la hoja recogedora antes y después de la presión de colado para obtener un porcentaje de recogimiento en seco. Se realizó la prueba de encolador Hércules (HST) en cada papel

Figura 1
HST eficiencia de tamaño de Papeles de Superficie encolada
Papel Natural de 4 semanas llenado con Arcilla



Ejemplos 25 - 27.

Se hizo una serie de emulsiones usando el agente encolador de Aquapel® 364 en vez del queteno amortiguador Precis como encolador, con las formulaciones que se

133
23

muestran en la Tabla 18. En cada caso la muestra se pasó por un Ultrasonicador Branson 350 en un ajuste de poder de 6. Se tomaron las muestras de papel fino en una máquina continua de tipo Fourdrinier, usando las emulsiones y midiendo los probados después de 100 horas de envejecimiento natural usando una prueba de resistencia de tinta HST estándar (Método TAPPI T-530) y una tinta de ácido fórmico al 1 %. La Gráfica 2 muestra los resultados de encolado de HST, que muestran que las muestras son por lo menos tan buenas o mejores que otros tres controles comerciales usando el agente de encolado de papel Hercon®.

Tabla 18

	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Aquapel 364 (1)	10	10	10
Carragenan 2% (2)	50		
CMC II (preparado en el ejemplo 3, DS about 0.15		1	
Ambergum®CMC 2% (3)			50
pH 4 Alum	20	20	20
Reten®203 20% (4)	5	5	5
Biocido AMA 415	0.02	0.02	0.02
Agua	14.98	63.98	14.98

(1) Agente de encolado Aquapel 364 Ketene Dimer - Hercules Incorporated

(2) Carrageenan - GenuGel® Carrageenan Tipo LC-5, Hercules Incorporated

(3) Ambergum- Tipo 99-3021, Hercules Incorporated

235
229

Modelo de Sistema de Mayonesa Libre de grasa

Ingredientes (wt%)	1	2	3
RGT Microfibrilado CMC	0.8		
CMC Microfibrilado		0.8	
Agua	46.2	76.2	77.0
Almidón (Pureflo)*	4.0	4.0	4.0
Maltodextrina	10.0	10.0	10.0
Sal	2.0	2.0	2.0
Vinagre (12% ácido acético)	4.0	4.0	4.0
Yema de Huevo	3.0	3.0	3.0
Viscosidad (cps)	42000	45000	6000

*comercializado por National Starch and Chemical Co.

Procedimiento 1: se dispersó CMC de Microfibrilado RTG preparado en el ejemplo 7 anterior (DS aprox. 0.16) en agua con agitación. Se agregaron almidón y maltodextrina agitando.

Se calentó la mezcla a 80° - 90° C seguida por enfriamiento a 15° - 20° C. Se agregó yema de huevo y luego vinagre. Se mezcló el producto mediante un molinillo de coloides. Esta mezcla consiste en un paso a través de un modelo de molienda de coloides Greerco W250V-B (Greerco Coip., Hudson, NH) con un rotor de emulsión y un estator ajustado en 0.001 pulgadas de abertura. Se evalúa la textura de este producto 15 después de 24 horas.

Procedimiento 2: se adicionó el agua restante a un 1% de gel microfibrilada CMC como se hizo en el ejemplo 3 anterior (DS aprox. 0.16). Luego se adicionaron almidón y

236
240

maltodextrina con agitación. Se calentó la mezcla a 80° - 90° C seguida por enfriamiento a 15° - 20° C. Se agregaron yema de huevo y luego vinagre. Se mezcló el producto mediante un molino de coloide. Se evaluó luego la textura de este producto es después de 24 horas.

Procedimiento 3: se agregaron almidón y maltodextrina al agua con agitación. Se calentó la mezcla a 80° - 90° C seguida por enfriamiento a 15° - 20° C. Luego se le agregaron yema de huevo y luego vinagre. Luego se mezcló el producto mediante un molino de coloide. Luego se evalúa la textura de este producto después de 24 horas.

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

La apariencia del producto que contiene CMC Microfibrilado RTG o CMC Microfibrilado es la de un gel que mantiene su forma durante un periodo de tiempo cuando se corta y no hay sinéresis. Cuando se levanta una porción del producto con una cuchara o espátula, no parece tener fibrosidad de excesiva viscosidad; se describe la textura como corta. Estas son características de textura subjetiva similares a las de salsas grasas reducidas y mayonesas.

37 24

Ejemplo 29: uso en productos para el cuidado personal

Loción Humectante

Fase	Ingrediente	Peso%
A	Agua DI	81.85
	Hidrófobo Modificado	0.24
	Celulosa de Hidroxietilo (Natrosol®Plus 330, hercules Incorporated)	
	Glicerina	2.00
	Ácido tetra-acético de diamina de etileno de disodio	0.05
B	Petrolatum	5.00
	Aceite mineral	3.00
	Estearato de glicol	2.00
	Benzoato isostearilo	2.00
	Parafina	2.00
	Dimeticona	0.50
	RTG microfibrilar CMC con en el ejemplo 7 (DS aprox. 0.16)	0.36
C	Germaben®II (preservativo)	1.00

73870
242

Procedimiento: se combinaron y se mezclaron los ingredientes de la Parte A hasta que fueran solubles en el agua. Se disolvió el polímero y se calentó hasta 60-65°C. Se combinaron todos los ingredientes de la Parte B excepto el CMC microfibrilar y se calientan hasta 60-65 °C hasta que estuvieron homogéneos. Se usó el CMC microfibrilar RTG y se dispersó luego en la parte B, y se agregó la parte B a la parte A con vigorosa agitación, que se continuó hasta que la mezcla estuvo suave y homogénea. Luego se enfrió a 30 °C, y se le agregó la parte C.

231 st
243

Propiedades

PH	5.7
Viscosidad* (cP) a 25 °C	16,600
Aspecto	emulsión lechosa blanca
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

* se midió viscosidad compleja en el régimen viscoelástico lineal con reómetro de tensión controlado por Bohlin.

240
72
344

Este ejemplo demuestra la habilidad del material RTG CMC material para estabilizar un aceite en emulsión de agua, desempeñando una función típicamente realizada por los sistemas de red surfactantes/cosurfactantes en formación.

Crema Nocturna

Fase	Ingrediente	Wt%
A	Agua DI	78.3
	Glicerina	2.00
	Germaben®II (preservativo)	0.50
	Hydrophobicallu modificado	0.72
	Celulosa de Hidroxietilo	
	(Natrosol®Plus 330, Hercules Incorporated)	
B	Aceite avocado	4.00
	Isostearato de isostearilo	4.00
	Estearato de octilo	3.00
	Miristato de isopropil	3.00
	Isostearato de glicol propileno	4.00
	RTG Microfibrilar CMC como en el ejemplo 7 (DS aprox. 0.16)	0.48

Procedimiento: los ingredientes para la parte A fueron combinados y mezclados hasta que se disolvió el polímero soluble en agua. Luego se combinaron los ingredientes para la parte B, y se adicionó la parte B a la parte A con vigorosa agitación, que continuó hasta que la mezcla estuvo suave y homogénea.

241
245

Propiedades

PH	6.0
Viscosidad * (cP) a 25 °C	30,200
Aspecto	emulsión cremosa blanca
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

* se midió la viscosidad compleja en el régimen viscoelástico lineal con el reómetro Bohlin.

Este ejemplo demuestra la habilidad del material RTG CMC para estabilizar un aceite en emulsión de agua, desempeñando una función típicamente realizada por los sistemas de red surfactantes/cosurfactantes en formación.

El RTG CMC se procesa también a temperatura ambiente, mientras que los sistemas surfactantes /cosurfactantes típicos requieren calor.

21-7
246

Crema Antiarrugas ácido alfa-hidroxi

Fase	Ingrediente	Wt%
A	Agua DI	7.19
	Glicerina	5.4
B	Alcohol cetilo	3.23.2
	Estearato de gliceril y Estearato PEG-100 (Arlacel 165,ICI)	4.8
	Ácido esteárico	1.6
	Palmitato isopropilo	4.8
	Aceite Natural y Lanolin	4.8
	Alcohol (Amerchol L-101, Amerchol)	
	Dimeticona	1.6
	RTG Microfibrilar CMC como se hizo en el ejemplo 7 (DS aprox. 0.16)	0.16
C	Acido láctico (88%)	0.3
	Germaben®II (preservativo)	1.0

203
247

("anti-edad", en la forma usada aquí se refiere a la categoría de lociones epidérmicas y cremas con la intención de contribuir a un aspecto más juvenil para el usuario, tal como por la reducción o la remoción de arrugas.)

Procedimiento: se combinaron los ingredientes para la parte A y se calentaron a 75 °C. Se combinaron luego los ingredientes de la Parte B, excepto el CMC microfibrilar RTG, y se calentaron a 75 °C hasta estar homogéneos. Luego se dispersó la CMC microfibrilar RTG en la parte B. Luego se agregó la Parte B a la parte A hasta que la mezcla se tornó suave y homogénea. Se enfrió la mezcla a 40 °C, y se agregó la parte C. Esta composición fue formulada a un pH de 3.5-4.0, y estabilizada con CMC microfibrilar en cambio de xantan típico, mezclas de barro.

Propiedades

PH	3.7
Viscosidad * (cP) a 25 °C	932,000
Aspecto	crema blanca, espesa brillante
Estabilidad	> 5 semanas a 50 °C

* se midió la viscosidad compleja en el régimen viscoelástico lineal con el reómetro Bohlin.

Este ejemplo demuestra la habilidad del material RTG CMC para estabilizar un aceite en emulsión de agua a bajo pH.

244
248

Crema Orgánica Protectora Solar Alto SPF

Fase	Ingrediente	Peso%
A	Agua DI	63.9
B	Alcohol Cetearilo y Fosfato de Cetearilo (Crodafos CES, Croda)	6.6
C	Benzofenona-3	5.0
	Metoxinamato de octilo	7.5
	Salicilato de octilo	5.0
	Antranilato de mentilo	5.0
	Estearato de octilo	5.0
D	RTG Microfibrilar CMC como en el ejemplo 7 (DS aprox. 0.16	0.3
E	NaOH, 18%	0.6
F	Hidroxitolueno Butilado	0.1
	Germaben®II (preservativo)	1.0

Procedimiento: se combinaron los ingredientes para la parte A y la parte B y se calentaron a 70 °C. Luego se agregó la Parte C de manera separada, mezclando después de la adición de cada ingrediente cada ingrediente de la parte C. Luego se agregó la Parte D agitando vigorosamente, lo cual continuó hasta que la mezcla se tornó suave y homogénea. La Parte E se agregó entonces, la mezcla se enfrió a 45 °C, y la parte F se le agregó. '

715
249

Propiedades

pH.	5.9
Viscosidad* (cP) a 25 °C.	613,000
Apariencia	Ligera, crema blanca
Estabilidad.	> 5 semanas a 50 °C

* la viscosidad compleja en el régimen linear viscoelástico se midió con el reómetro Bohlin

Este ejemplo demuestra el uso de la CMC microfibrilada con protector solar orgánico.

Formulación de un TiO2 Basado en Loción Protectora Solar

Fase	Ingrediente	Peso %
A	Agua DI	67.2
	Ácido tetra-acético de diamino de etileno de disodio	0.1
	Glicol de propileno	5.0
B	C ₁₂₋₁₅ Benzoato de alquilo	3.0
	Estearato Butilo	3.0
	Miristato de Miristilo	4.0
	Oleato de Sorbitan	0.1
	RTG Microfibrilar CMC como en el ejemplo 7 (DS aprox. 0.16)	0.6
C	Germaben®II (preservativo)	1.0
D	Dióxido de titanio	6.0
	Palmitato de octilo	9.0
	Decaoleato de poligliceril-10	1.0

2074

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de polisacárido microfibrilar, que comprende sustitutos que proporcionen una funcionalidad electrostática y, en donde dicha funcionalidad electrostática comprende una carga aniónica.
2. El derivado de polisacárido microfibrilar de la reivindicación 1, en donde los polisacáridos en dicho derivado polisacárido microfibrilar comprenden por lo menos uno de celulosa, hemicelulosa, quitina, quitosan, goma de guar, pectina, alginato, agar, xantan, fécula, amilosa, amilopectina, alternan, gelan, mutan, textran, pululan, fructan, goma de algarroba, carragenan, glucógeno, glicosaminoglicano, mureína, polisacáridos capsulares bacteriales y derivados de éstos.
3. El derivado de polisacárido microfibrilar de la reivindicación 2, en donde el polisacárido es por lo menos uno de celulosa, quitina, quitosan, pectina, agar, fécula, carragenan y los derivados de éstos.
4. El derivado de polisacárido microfibrilar de la reivindicación 3, que comprende celulosa microfibrilar derivada.
5. El derivado de polisacárido microfibrilar de la reivindicación 4 en donde la celulosa se obtiene al menos entre: uno de pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas mecánicas térmicas, pulpas, mecánicas químicas térmicas, fibras recicladas, impresos, algodón, hollejos de soya, hollejos de alverjas, hollejos de maíz, fibra de lino, cáñamo, yute, ramina, variedad de cáñamo, cáñamo de Manila, cáñamo sizal, bagazo, maíz, trigo, bambú, velonia, bacterias, algas, hongos, celulosa micro-cristalina, vegetales y frutas.
6. El derivado de polisacárido microfibrilar de la reivindicación 5, en donde dicha celulosa se obtiene al menos de uno entre: pulpa de madera blanqueada opcionalmente, purificada, producida de sulfito, de papel Kraft, o de procesos de

248

- pulpa de papel Kraft pre- hidrolizado; pelusas de algodón purificado, frutas y vegetales.
7. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 4, que comprende al menos uno entre: celulosa hidroxietilo, celulosa etilohidroxietilo, celulosa carboximetilo, celulosa carboximetilohidroxietilo, celulosa hidroxipropilohidroxietilo, celulosa metilo, celulosa metilohidroxipropilo, celulosa metilohidroxietilo, celulosa carboximetilometilo, celulosa carboximetilo modificada hidrofóbicamente, celulosa hidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa hidroxipropilo modificada hidrofóbicamente, celulosa etilohidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa carboximetilohidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa hidroxipropilohidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa metilo modificada hidrofóbicamente, celulosa metilohidroxipropilo modificada hidrofóbicamente, celulosa metilohidroxietilo modificada hidrofóbicamente, celulosa carboximetilometilo modificada hidrofóbicamente, nitrocelulosa, acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de vinilo celulosa, fosfato celulosa y fosfonato celulosa.
 8. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 4 en donde la celulosa microfibrilar derivada forma un gel en todo el rango de concentración de entre 0.01% y 100% en agua.
 9. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 8, en donde dicha celulosa microfibrilar forma un gel en todo el rango de concentración de entre 0.01% y 50% en agua.
 10. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 4, en donde dicha celulosa microfibrilar forma un gel con por lo menos un punto en el rango de concentración de entre 0.05% hasta 0.99% en agua.
 11. Una composición que comprende el derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 1 y un solvente, en donde dicho derivado polisacarido microfibrilar es sustancialmente insoluble en dicho solvente.

50
1/2

que proveen funcionalidad electrostática en forma de carga aniónica es por lo menos 0.02.

23. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 1, en donde dicha carga aniónica se suministra por carboxil, sulfato, sulfonato, fosfonato o grupos de fosfonato o combinaciones de éstos.
24. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 14, en donde dicha funcionalidad electrostática se proporciona por la carga aniónica y catiónica.
25. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 24, en donde dicha funcionalidad electrostática se proporciona por sustitutos que contienen carga aniónica y catiónica en el mismo sustituto.
26. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 24, en donde dicha funcionalidad electrostática se proporciona por los sustitutos que tienen carga aniónica y por sustitutos que tienen carga catiónica.
27. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 13, en donde dicho derivado polisacárido microfibrilar se deriva para comprender sustitutos que proporcionan funcionalidad estérica.
28. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 27, con una substitución molar de 3.0.
29. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 28, con una substitución molar de de 1.5.
30. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 29, con una substitución molar de de 1.0.
31. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 30, con una substitución molar de de 0.5.

25/4/2

32. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 28, con una sustitución molar de 0.5 y 3.0.
33. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 27, en donde dichos sustitutos comprenden por lo menos uno de grupos de hidroxietilo, grupos hidroxipropilo, grupos metilo; grupos etilo; cadena recta o ramificada de alquilo, alquenilo, o grupos alquinilo que tienen 4 a 30 carbonos; arilo, arilalquilo, arilalquenilo, cíclico e hidrocarburos heterocíclicos que tienen 4 a 30 carbonos o combinaciones de éstos.
34. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 33, además en donde dicho derivado polisacárido microfibrilar es una celulosa microfibrilar derivada.
35. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 34, en donde dicho derivado comprende por lo menos una celulosa carboximetilo.
36. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 34 con un grado de sustitución de 0.35.
37. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 36 con un grado de sustitución de 2.0.
38. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 37 con un grado de sustitución de 0.02 y 0.2.
39. La celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 38 con un grado de sustitución de 0.10 y 0.2.
40. El derivado polisacárido microfibrilar de la reivindicación 4, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel a una concentración menor de 1% en agua.
41. Celulosa carboxietilo microfibrilar con un grado de sustitución de entre 0.10 y 0.20

252/86

42. Una composición comestible de materia que comprende un derivado de polisacárido microfibrilar derivado para comprender sustitutos que proporcionan funcionalidad estérica y electrostática, en donde dicha funcionalidad electrostática es proporcionada por carga aniónica.
43. La composición comestible de materia de la reivindicación 42 en la forma de una mayonesa sin grasa, con grasa reducida o libre de grasa.
44. La composición comestible de materia de la reivindicación 42 en la forma de un aderezo de ensalada.
45. La composición comestible de materia de la reivindicación 44 comprendiendo además un ingrediente activo farmacéuticamente.
46. La composición comestible de la reivindicación 45, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar por lo menos parcialmente proporciona la liberación controlada, sostenida o retardada de dicho ingrediente activo farmacéuticamente.
47. Una composición no comestible de materia comprendiendo un derivado de polisacárido microfibrilar derivado para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática y/o estérica, en donde dicha funcionalidad electrostática se proporciona por una carga aniónica.
48. La composición no comestible de materia de la reivindicación 47, en la forma de un producto para el cuidado de las heridas.
49. La composición no comestible de materia de la reivindicación 48, en donde dicho producto para el cuidado de las heridas es un vendaje para herida.
50. La composición no comestible de materia de la reivindicación 48, en donde dicho producto para cuidado de las heridas es un anillo de ostomia.
51. La composición no comestible de materia de la reivindicación 47 en forma de una loción o crema para el cuidado de la piel.

13/5

52. La composición no comestible de materia de la reivindicación 47 en la forma de una loción o crema protectora contra el sol.
53. La composición no comestible de materia de la reivindicación 47, en la forma de una composición de cuidado oral.
54. La composición no comestible de la materia de la reivindicación 53 en donde dicha composición oral es una pasta dental.
55. La composición no comestible de materia de la reivindicación 47, comprendiendo además un fertilizante, un herbicida, un fungicida o pesticida.
56. La composición no comestible de materia de la reivindicación 55, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar por lo menos parcialmente proporciona una liberación controlada, sostenida o demorada de dicho fertilizante, herbicida o pesticida.
57. La composición no comestible de materia de la reivindicación 47, en la forma de un fluido de perforación.
58. Una composición de papel que comprende un derivado de celulosa microfibrilar derivado para comprender grupos que proporcionen funcionalidad electrostática y/o estérica, además donde dicha funcionalidad electrostática comprenda la presencia de carga aniónica.
59. La composición de papel de la reivindicación 58, en donde dicho derivado de celulosa microfibrilar es celulosa carboximetilo microfibrilar.
60. Un método para producir un derivado polisacárido microfibrilar, dicho método comprendiendo al menos uno entre los siguientes:
 - a) un paso de derivación para tratar un polisacárido microfibrilar para obtener un derivado de polisacárido microfibrilar;

- b) un paso microfibrilizador para tratar un derivado de polisacárido no microfibrilar para producir un derivado de polisacárido microfibrilar; o,
- c) microfibrilización y derivación de un polisacárido no microfibrilar sustancialmente, en forma simultánea.

En donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar se deriva para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática y/o estérica, además en donde dicha funcionalidad electrostática sea suministrada por carga aniónica.

- 61. El método de la reivindicación 60, en donde el polisacárido sea por lo menos uno de entre celulosa, hemicelulosa, quitina, quitosan, goma de guar, pectina, alginato, agar, xantan, fécula, amilosa, amilopectina, alternan, gelan, mutan, dextran, pululan, fructan, goma de algarroba, carragenan, glicógeno, glicosaminoglicano, mureína, polisacáridos capsulares bacteriales y derivados de éstos.
- 62. El método de la reivindicación 61, en donde dicho polisacárido es por lo menos una celulosa, quitina, quitosan, pectina, agar, fécula, carragenan y los derivados de éstos.
- 63. El método de la reivindicación 62 en donde el polisacárido es celulosa y dicho derivado de polisacárido microfibrilar se deriva en celulosa microfibrilar.
- 64. El método de la reivindicación 63, en donde dicha celulosa se obtiene de por lo menos uno entre pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas mecánicas térmicas, pulpas mecánicas térmicas químicas; fibras recicladas, impresos, algodón, hollejos de soya, hollejos de alverja, hollejos de maíz, fibra de lino, cáñamo, yute, ramina, variedad de cáñamo, cáñamo de Manila, cáñamo sizal, bagazo,

maíz, trigo, bambú, velonia, bacterias, algas, hongos, celulosa micro-cristalina, vegetales y frutas.

65. El método de la reivindicación 64, en donde dicha celulosa se obtiene por lo menos de una pulpa de madera blanqueada opcionalmente, purificada producida de sulfito, papel Kraft o procesos de pulpado de papel Kraft prehidrolizado; de hilas de algodón purificado; frutas y vegetales.
66. El método de la reivindicación 60, que comprende los pasos de:
 - a) la derivación de la celulosa con ácido monocloroacético o una sal de éste bajo condiciones alcalinas para producir celulosa carboximetilo;
 - b) colocar en suspensión la celulosa carboximetilo en agua para formar una suspensión; y
 - c) homogeneizar dicha suspensión para producir celulosa carboximetilo microfibrilada.
67. El método de la reivindicación 60, en donde dicho paso de derivación comprende el contacto de un polisacárido no microfibrilado con un agente para sudor.
68. El método de la reivindicación 67 además en donde dicho contacto tiene lugar bajo condiciones alcalinas.
69. El método de la reivindicación 68, en donde dicho agente para sudor es un reagente aniónico.
70. El método de la reivindicación 69, en donde el polisacárido es celulosa.
71. El método de la reivindicación 70, además en donde dichas condiciones alcalinas comprenden el contacto de la celulosa con el reagente aniónico mencionado en la presencia de un reagente alcalino que es por lo menos uno de entre hidróxido de sodio, óxido o hidróxido de un metal álcali o de un metal

Fig 60

ferroso álcali, un silicato álcali, un aluminato álcali, un carbonato álcali, un amino, un hidróxido de amonio, hidróxido de tetrametilo amonio o las combinaciones de éstos.

72. El método de la reivindicación 60, en donde dicho paso de derivación tiene lugar en altos sólidos.
73. El método de la reivindicación 60, en donde dicha carga aniónica comprende la presencia de carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfonato o grupos fosfatos o combinaciones de éstos.
74. El método de la reivindicación 73, en donde dicho paso de derivación comprende la carboximetilización de la celulosa.
75. El método de la reivindicación 63, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada comprende por lo menos uno entre: celulosa hidroxietilo, celulosa etilhidroxietilo, celulosa carboximetilo, celulosa carboximetilohidroxietilo, celulosa hidroxipropilohidroxietilo, celulosa metilo, celulosa metilohidroxipropilo, celulosa metilohidroxietilo, celulosa carboximetilometilo, celulosa carboximetilo modificada hidrofóticamente, celulosa hidroxietilo modificada hidrofóticamente, celulosa hidroxipropilo modificada hidrofóticamente, celulosa etilhidroxietilo modificada hidrofóticamente, celulosa carboximetilohidroxietilo modificada hidrofóticamente, celulosa hidroxipropilohidroxietilo modificada hidrofóticamente, celulosa metilo modificada hidrofóticamente, celulosa metilohidroxipropilo modificada hidrofóticamente, celulosa metilohidroxietilo modificada hidrofóticamente, celulosa carboximetilometilo modificada hidrofóticamente, nitrocelulosa, acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de vinilo de celulosa, fosfato celulosa y fosfonato celulosa.

261

76. El método de la reivindicación 60 en donde dicho paso de microfibrilización comprende la aplicación de energía a dicho polisacárido bajo condiciones suficientes para producir polisacárido microfibrilar.
77. El método de la reivindicación 76, además comprendiendo un derivado no polisacárido antes de dicho paso de microfibrilización.
78. El método de la reivindicación 76, comprendiendo la aplicación de por lo menos una homogeneización, bombeo, mezcla, calor, explosión de vapor, ciclo de presurización-despresurización, impacto, pulverización ultrasonido, explosión de microondas y molienda de dicho polisacárido no microfibrilar.
79. El método de la reivindicación 78, comprendiendo la presión que tiene dicho polisacárido no microfibrilar por medio de un homogenizador bajo suficientes condiciones para producir polisacárido microfibrilador.
80. El método de la reivindicación 79, en donde dichas condiciones comprenden el paso de dicho polisacárido no microfibrilar por una presión diferencial de por lo menos 3.000 psi.
81. El método de la reivindicación 80, además comprendiendo el paso de dicho polisacárido no microfibrilar por dicho homogeneizador por lo menos 3 veces.
82. El método de la reivindicación 60, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar forma un gel en todo el rango de la concentración de 0.01% a 100% en agua.
83. El método de la reivindicación 82, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar forma un gel en todo el rango de la concentración de 0.01% y 50% en agua.

50-90
262

84. El método de la reivindicación 60, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar forma un gel por lo menos en un punto en el rango de concentración de 0.05% a 0.99% en agua.
85. El método de la reivindicación 84, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar forma un gel a una concentración de 0.9% en agua.
86. El método de la reivindicación 60, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar es sustancialmente insoluble en el solvente de uso.
87. El método de la reivindicación 86, en donde el solvente de uso es agua.
88. El método de la reivindicación 87, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar es derivado para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática.
89. El método de la reivindicación 88, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar es celulosa microfibrilar derivada con un grado de sustitución de de 0.5.
90. El método de la reivindicación 89, en donde dicho grado de sustitución es menor a 0.35.
91. El método de la reivindicación 90, en donde dicho grado de sustitución es menor a 0.2.
92. El método de la reivindicación 91, en donde dicho grado de sustitución es menor a 0.18.
93. El método de la reivindicación 92, en donde dicho grado de sustitución es menor a 0.1.
94. El método de la reivindicación 89, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada tiene un grado de sustitución entre 0.02 y 0.5.

25/2/03

95. el método de la reivindicación 94, en donde dicho grado de sustitución está entre 0.5 y 0.2.
96. El método de la reivindicación 86, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar es derivado para comprender un sustituto estérico.
97. El método de la reivindicación 96, además en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar se deriva para comprender sustitutos que proporciones funcionalidad electrostática.
98. El método de la reivindicación 96, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar tiene una sustitución molar menor a 3.0.
99. El método de la reivindicación 98, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar tiene una sustitución molar menor a 1.5.
100. El método de la reivindicación 99, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar tiene una sustitución molar menor a 1.0.
101. El método de la reivindicación 100, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar tiene una sustitución molar menor a 0.5.
102. El método de la reivindicación 98 en donde dicha sustitución molar está entre 0.5 y 3.0.
103. El método de la reivindicación 63, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada es una celulosa carboximetilo.
104. El método de la reivindicación 103, en donde dicha celulosa carboximetilo tiene un grado de sustitución menor a 0.35.
105. El método de la reivindicación 104 en donde dicho grado de sustitución es menor a 2.0.
106. El método de la reivindicación 105 en donde dicho grado de sustitución está entre 0.02 y 2.0.

72
264

107. El método de la reivindicación 106, en donde dicho grado de sustitución está entre 0.1 y 0.2.
108. Derivado de polisacárido microfibrilar producido por el método de la reivindicación 60.
109. Derivado de la celulosa microfibrilar producido por el método de la reivindicación 63.
110. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 63, derivada para comprender sustitutos que proporcionan funcionalidad estérica.
111. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 110, en donde dichos sustitutos comprenden por lo menos uno de los grupos hidroxietilo; grupos hidroxipropilo; grupos metilo, grupos etilo; grupos alifáticos en cadena recta o ramificada que tienen desde 4 a 30 carbonos; o las combinaciones de éstos.
112. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 109, derivada para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática por carga aniónica.
113. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 112, en donde dicha carga aniónica comprende la presencia de carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfonato o grupos de fosfato o combinaciones de éstos.
114. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 113, en donde dicha carga aniónica comprende la presencia de los grupos carboxilo.
115. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 112, en donde dicha funcionalidad electrostática es proporcionada por la carga aniónica y catiónica.
116. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 115, en donde dicha funcionalidad electrostática es proporcionada por sustitutos que contienen carga aniónica y catiónica en el mismo sustituto.

26/26

117. la celulosa microfibrilar derivada de la reivindicación 115, en donde dicha funcionalidad electrostática es proporcionada por sustitutos que tienen carga aniónica y por sustitutos que tienen carga catiónica.
118. un método para modificar las propiedades reológicas de una composición de materia, dicho método comprende el paso de la incorporación de dicha composición de materia de derivado de polisacárido microfibrilar que se deriva para comprender sustitutos que proporcionan funcionalidad electrostática y/o estérica en donde dicha funcionalidad electrostática es proporcionada por carga aniónica.
119. El método de la reivindicación 118, en donde dicha composición comprende un líquido.
120. El método de la reivindicación 119, en donde dicho líquido es agua.
121. El método de la reivindicación 120, que comprende el uso de dicho polisacárido microfibrilar en una cantidad efectiva para proporcionar control de equilibrio y/o control de corrosión.
122. El método de la reivindicación 118, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar es celulosa microfibrilar derivada.
123. El método de la reivindicación 119, en donde dicha propiedad reológica es de por lo menos uno entre viscosidad, estabilidad de suspensión, gel insensible a la temperatura, gelación de esquilo reversible, estrés de rendimiento y retención de líquido.
124. El método de la reivindicación 118, en donde dicha composición de materia es una alimento, un producto farmacéutico, neutraceutico o para cuidado personal, una fibra, un papel, una pintura, un recubrimiento o una composición de construcción.

15-266

125. El método de la reivindicación 124, en donde dicha composición de materia es un producto de cuidado oral.
126. El método de la reivindicación 124, en donde dicha composición de materia es una crema o loción para aplicación epidérmica.
127. El método de la reivindicación 124, en donde dicha composición de materia es una crema humectante, una crema o loción anti-arrugas para la noche o un protector solar crema o loción.
128. El método de la reivindicación 124, en donde dicha composición de materia es un alimento para esparcir.
129. El método de la reivindicación 128 en donde dicho alimento para esparcir es un alimento para esparcir bajo en grasa, graso o libre de grasa.
130. El método de la reivindicación 129, en donde dicho alimento para esparcir es una mayonesa grasa, libre de grasa o baja en grasa.
131. El método de la reivindicación 124, en donde dicha composición de materia es un fluido de perforación.
132. un método para mejorar las propiedades físicas y/o mecánicas de una composición de recubrimiento, incorporando en dicha composición de recubrimiento una cantidad efectiva de un derivado de polisacárido microfibrilar derivado para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática y/o estérica, en donde dicha funcionalidad electrostática se proporcione por carga aniónica.
133. El método de la reivindicación 132, en donde dichas propiedades físicas y/o mecánicas incluyen por lo menos uno entre: formación de película, apalancamiento, resistencia, fuerza, durabilidad, dispersión, difusión, flote y salpicadura

134. Un método para mejorar por lo menos uno entre encolado, fuerza, control de equilibrio, drenaje, desagüe, retención, clarificación, formación, absorbencia, formación de película, formación de membrana y complexión de polielectrolito durante la fabricación del papel, dicho método que comprende el paso de usar una celulosa microfibrilar derivada durante dicha fabricación, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada se deriva por sustitutos electrostáticos y/o estéricos además en donde dichos sustitutos electrostáticos comprenden la presencia de una carga aniónica o de una carga aniónica y catiónica.
135. El método de la reivindicación 134, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada se utiliza como una ayuda para drenar y/o un agente encolador.
136. El método de la reivindicación 134, en donde dicha celulosa microfibrilar derivada es celulosa carboximetilo microfibrilar.
137. El método de la reivindicación 136, que comprende el uso de dicha celulosa carboximetilo microfibrilar en una máquina para hacer papel para aumentar la tasa de drenaje y/o del desagüe durante la fabricación del papel.
138. El método de la reivindicación 137, además en donde dicha celulosa carboximetilo microfibrilar se utiliza en la presencia de por lo menos uno de entre poliacrilamidos catiónicos, cloruro de amonio polidialimetilo amonio cloruro, fécula catiónica, derivados de celulosa que contengan amonio o sustitutos mono-di-o tri alquilo de amonio; derivados de goma de guar que contengan sustitutos de amonio o di o tri alquilo; resinas formadas por la reacción de los aminos y/o poliaminos con epiclorohidrín y combinaciones de éstos.
139. El método de la reivindicación 137, en donde dicha celulosa carboximetilo microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos una sal de aluminio; sales de

aluminio hidrolizadas parcialmente o hidrolizadas; complejos de sales de aluminio hidrolizadas parcialmente o hidrolizadas con especies orgánicas o inorgánicas y combinaciones de éstos.

140. El método de la reivindicación 137 en donde además en dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos un polímero de óxido de etileno, etileno amino, alilamino, o vinilo-amino por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno, etileno-amino, alilamino o vinilo-amino o combinaciones de éstos.
141. El método de la reivindicación 136, que comprende el uso de dicha celulosa carboximetil microfibrilar en una máquina para hacer papel para retención de partículas dispersas orgánicas o inorgánicas en una hoja de papel durante su fabricación.
142. El método de la reivindicación 141, en donde dichas partículas dispersas comprenden por lo menos una de finas pulpas, llenadores, agentes encoladores, pigmentos, arcillas, materiales particulados orgánicos residuales, materiales particulados inorgánicos residuales y combinaciones de éstos.
143. El método de la reivindicación 141, además en donde dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos una de poliacrilamidos catiónicos; polidialidimetil cloruro de amonio, fécula catiónica; derivados de celulosa que contienen sustitutos de amonio o mono-di o trialquilo amonio, derivados de goma guar que contengan sustitutos de amonio mono-di o trialquilo amonio, resinas formadas por la reacción de aminos y/o poliaminos con epíclorohidrina y combinaciones de éstos.
144. El método de la reivindicación 141, además en donde dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos una de sales de

265/267

aluminio hidrolizadas o parcialmente hidrolizadas; complejos de sales de aluminio hidrolizadas parcialmente o hidrolizadas con especies orgánicas inorgánicas o combinaciones de éstos.

145. El método de la reivindicación 141, en donde en dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos un polímero de óxido de etileno, etilenamino, alilamino o vinilamino con por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno, etilenaminos, alilamino o vinilamino y combinaciones de éstos.
146. El método de la reivindicación 136, que comprende el uso de dicha celulosa carboximetil microfibrilar en una máquina de hacer papel para mejorar la uniformidad de la formación de una hoja de papel durante su manufactura.
147. El método de la reivindicación 146, además en donde dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos uno de poliacrilamidos catiónicos, polidialildimetil amonio cloruro, fécula catiónica; derivados de celulosa que contengan amonio o sustitutos de amonio mono di o trialquilo; derivados de goma guar que contengan amonio o sustitutos de amonio trialquilo o diomolalquilo; resinas formadas por la reacción de aminos y/o poliaminos con epiclorohidrino y combinaciones de éstos.
148. El método de la reivindicación 146, además en donde dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos una de sales de aluminio, sales de aluminio hidrolizadas parcialmente o hidrolizadas; complejos de sales de aluminio hidrolizadas parcialmente o hidrolizadas con especies orgánicas o inorgánicas; y combinaciones de éstas.
149. El método de la reivindicación 146, además en donde dicha celulosa carboximetil microfibrilar se usa en la presencia de por lo menos polímero de

267
271

derivado polisacárido microfibrilar derivado por sustitutos electrostáticos y/o estéricos, además, en donde dichos sustitutos electrostáticos comprenden la presencia de carga aniónica.

155. El método de la reivindicación 154 en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar se agrega al sistema.
156. El método de la reivindicación 155, en donde dicho sistema comprende en emulsión, además en donde dicha emulsión se produce por el proceso de una formulación de emulsión.
157. El método de la reivindicación 156, además en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar se agrega antes de la finalización del proceso de dicha formulación de emulsión.
158. El método de la reivindicación 156, en donde un polisacárido no microfibrilar se agrega antes de la finalización del proceso de dicha formulación de emulsión y dicha formulación de emulsión se procesa bajo condiciones suficientes para microfibrilar dicho polisacárido no microfibrilar.
159. El método de la reivindicación 158, además en donde dicho polisacárido microfibrilar o no microfibrilar únicamente parcialmente es un no derivado o un derivado sólo parcialmente y dicha formulación de emulsión es además procesada bajo condiciones suficientes para derivar dicho polisacárido no derivado o para completar la derivación de dicho polisacárido derivado sólo parcialmente, respectivamente.
160. El método de la reivindicación 156, en donde un polisacárido no dedrivado o derivado sólo parcialmente se agrega antes de la finalización del proceso de dicha formulación de emulsión y la formulación de emulsión se procesa bajo condiciones suficientes para derivar dicho polisacárido no derivado o para

2100
272

completar la derivación de dicho polisacárido derivado sólo parcialmente respectivamente.

161. El método de la reivindicación 160, además en donde dicho polisacárido derivado sólo parcialmente o no derivado no está microfibrilado o sólo parcialmente microfibrilado, y dicha formulación de emulsión es además procesada bajo condiciones suficientes para microfibrilar dicho polisacárido no derivado o para finalizar la microfibrilación de dicho polisacárido derivado sólo parcialmente, respectivamente.
162. El método de la reivindicación 155, en donde dicho sistema es una emulsión de agua en aceite o de aceite en agua.
163. Composición producida por el método de la reivindicación 154.
164. Un sistema que comprende una emulsión, dispersión o espuma que contenga un derivado de polisacárido microfibrilar, en donde dicho derivado de polisacárido microfibrilar se deriva para comprender sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática y/o estérica además en donde dicha funcionalidad electrostática se proporcione por carga aniónica.
165. Un complejo polielectrolito que comprenda un derivado de polisacárido microfibrilar que comprenda sustitutos que proporcionen funcionalidad electrostática y/o estérica en donde dicha funcionalidad electrostática comprenda carga aniónica.

269 100
273

Patente

Csh et al.1

POLISACARIDO MICROFIBRILAR DERIVADO

RESUMEN DE LA REVELACION

Un método para producir polisacárido microfibrilar derivado que incluye más no está limitado a celulosa, derivada por fuerzas electrostáticas y/o estéricas, en donde las fuerzas electrostáticas se proporcionan por carga aniónica o por una combinación de carga aniónica y catiónica estabilizando y/o microfibrilando un material polisacárido de inicio. Un método para modificar las propiedades reológicas de una composición de materia usando polisacárido microfibrilar derivado. Método para mejorar los recubrimientos, la fabricación de papel y la estabilidad de las emulsiones, dispersiones y espumas usando un polisacárido microfibrilar derivado. Composiciones que incluyen polisacáridos microfibrilares derivados incluyendo composiciones de papel, composiciones comestibles, composiciones para esparcir no comestibles y emulsiones, dispersiones y espumas.

270
27A

**HUMBERTO RUBIO & CIA.
ABOGADOS**

Carrera 7 No. 74-64 Oficina 506
Teléfonos 3 13 24 08 - 313 24 10 - 313 24 23 - 313 17 59
Fax: (571) 313 16 47 - 313 23 67
Email: rubiolaw@unete.com
Apartado Aéreo 21848
Santafé de Bogotá, D.C. Colombia.

Señores

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

E. S. D.

Ref Expediente No.
Patente de Invención.

**00-008905
DERIVADO POLISACARIDO
MICROFIBRILAR
HERCULES INCORPORATED**

Titular:

DESTINO: 09

Humberto RUBIO CAMACHO, mayor de edad, vecino de Santafé de Bogotá D.C., identificado con la cédula de ciudadanía número 17'192.062 de Bogotá, abogado en ejercicio portador de la Tarjeta Profesional No. 50.007 expedida por el Consejo Superior de la Judicatura, en carácter de apoderado de la Sociedad **HERCULES INCORPORATED**, me permito anexar:

- 1.- Copia de la solicitud No. 09/248,246 del 10 de Febrero de 1999, expedida por la Oficina de Patentes y Marcas de los **ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**, con su debida traducción al Ingles y al Español, con la cual se basa la prioridad reivindicada, todo de conformidad con el Artículo 4 del Convenio de Paris y concepto del 5 de Enero de 1999, de la Superintendencia de Industria y Comercio.

Agradezco la atención que se dignen prestar al presente.

Atentamente,

**Original Signed By
Humberto Rubio**

**HUMBERTO RUBIO CAMACHO
C.C. 17'192.062 de Bogotá
T.P. 50.007 Consejo Superior
de la Judicatura
COD. 4134**

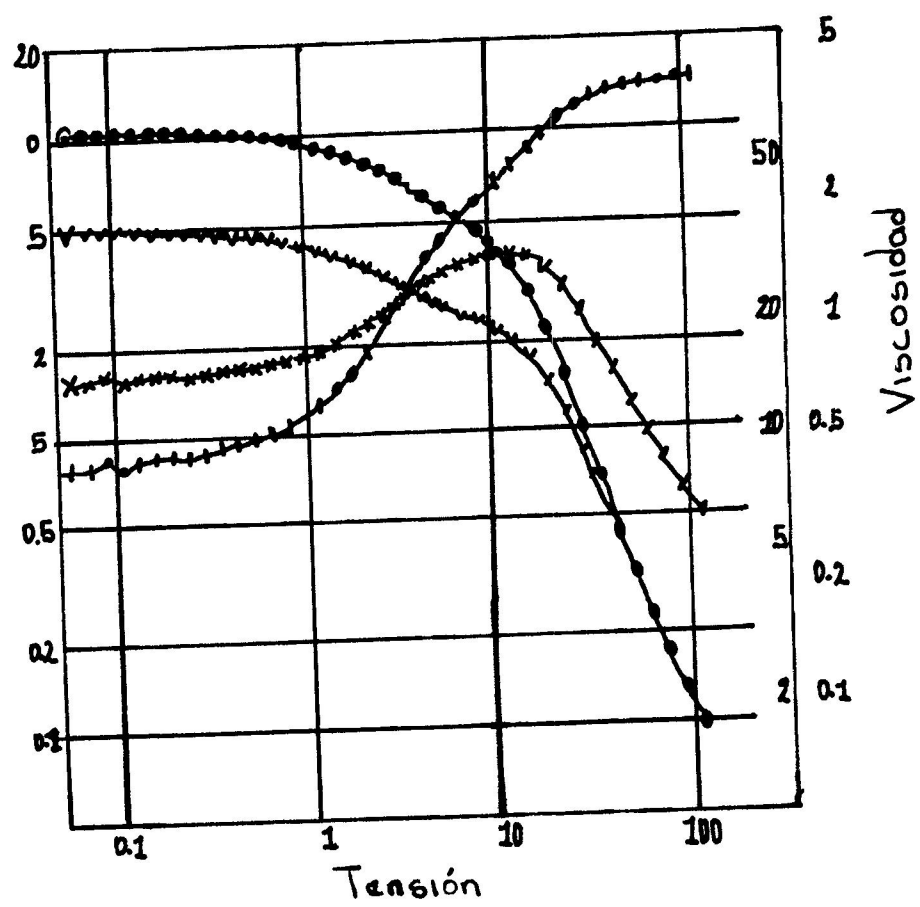


FIG 1

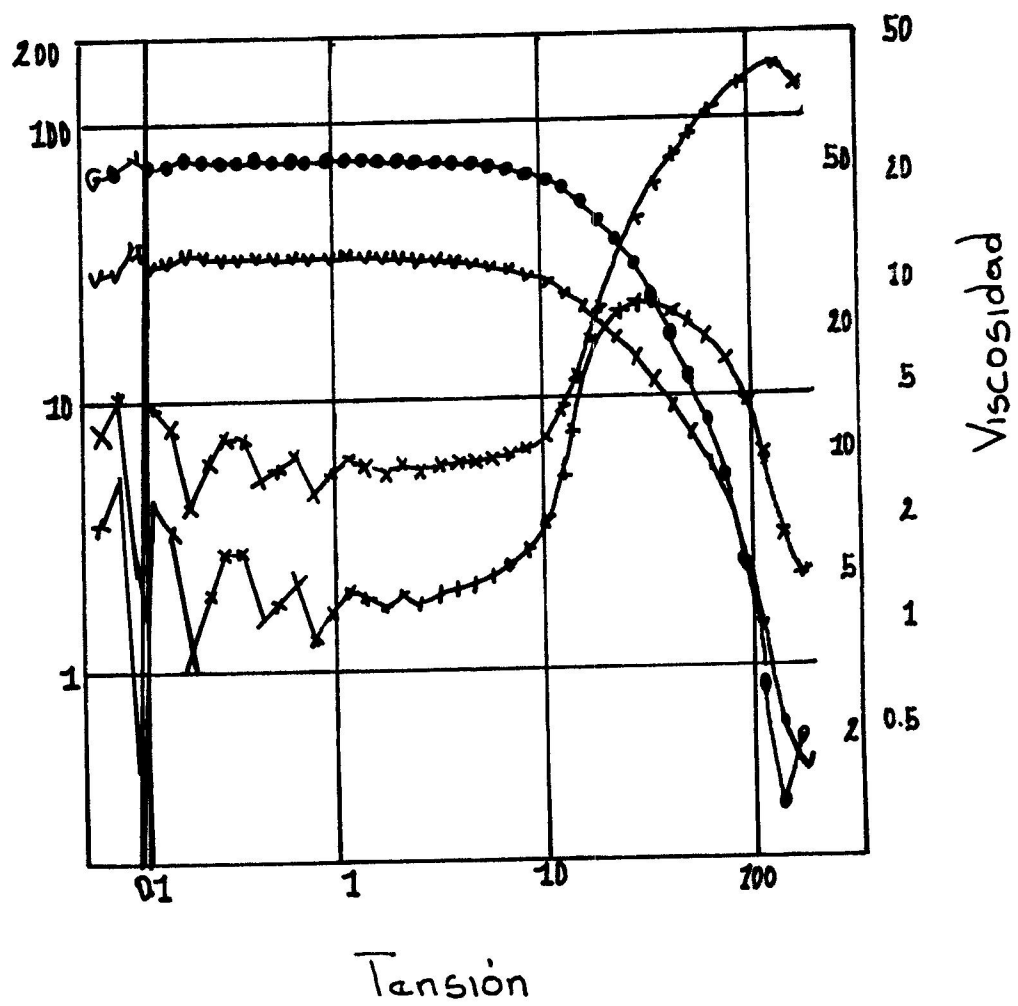


FIG 2

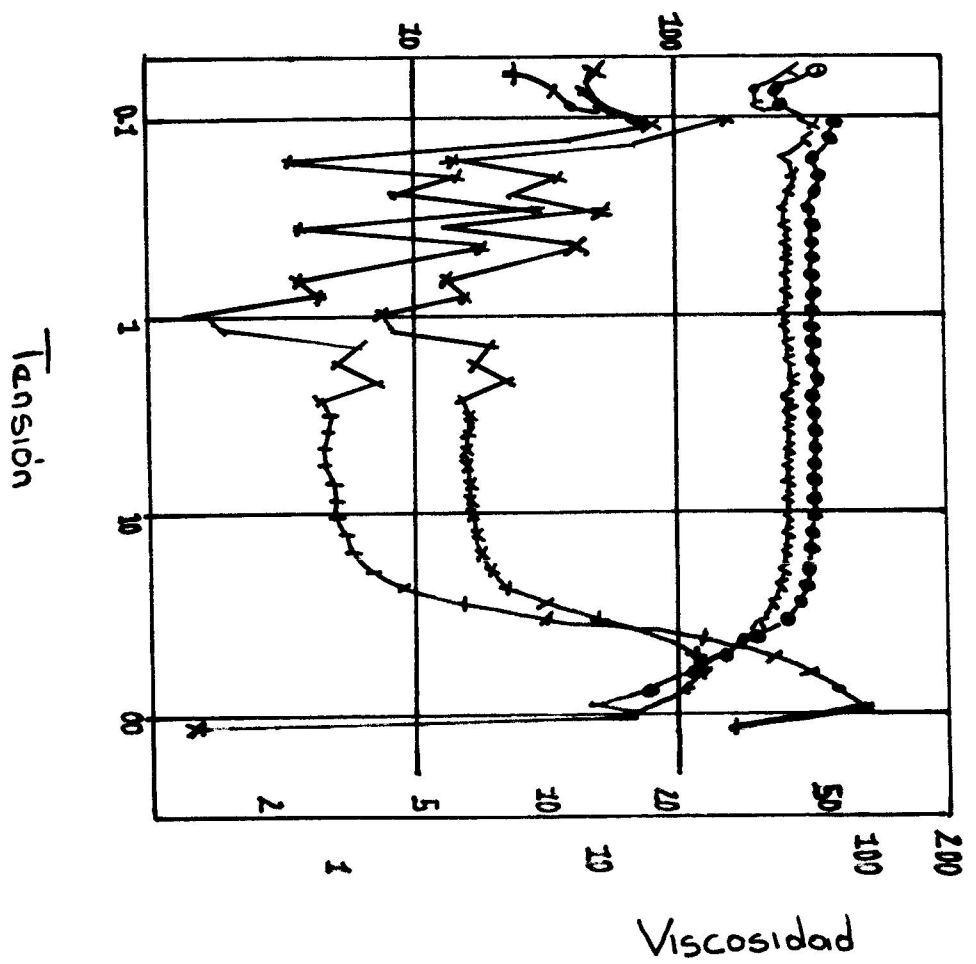


FIG 3

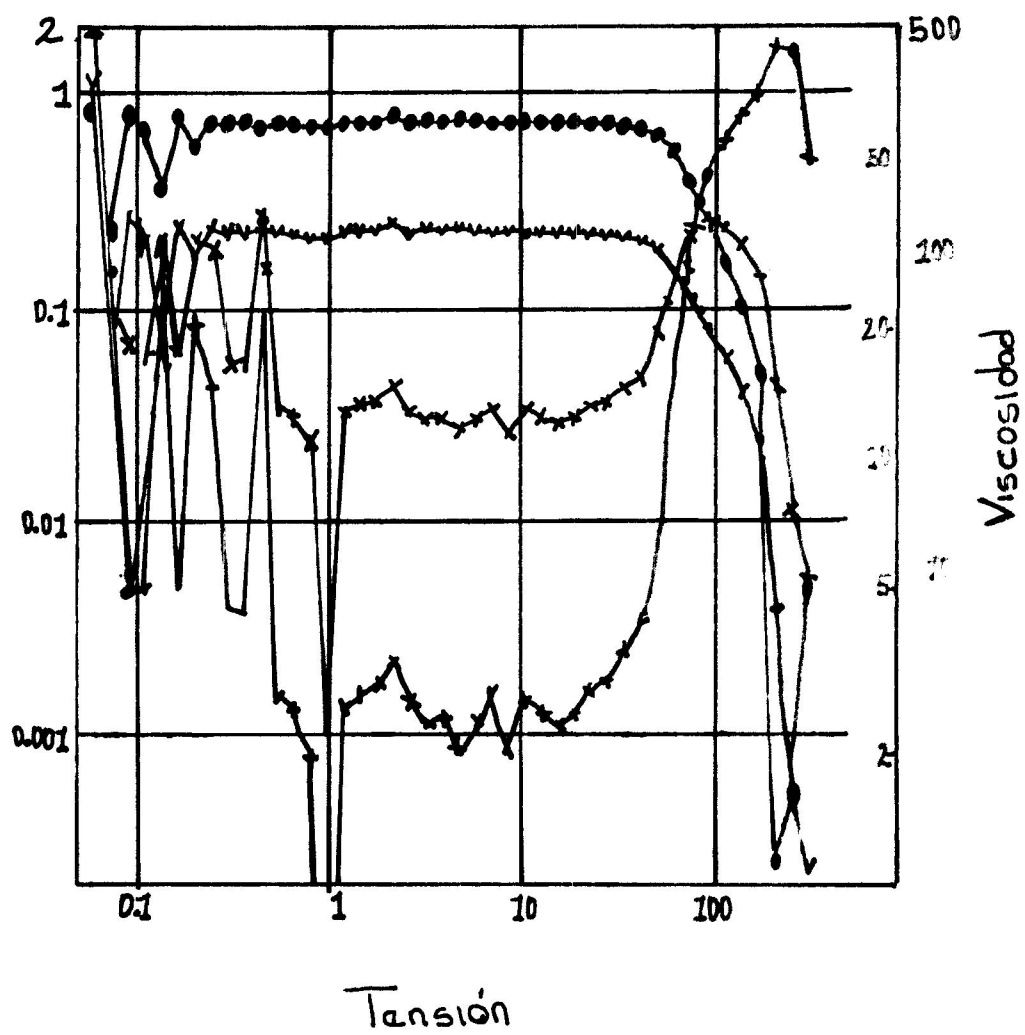


FIG 4

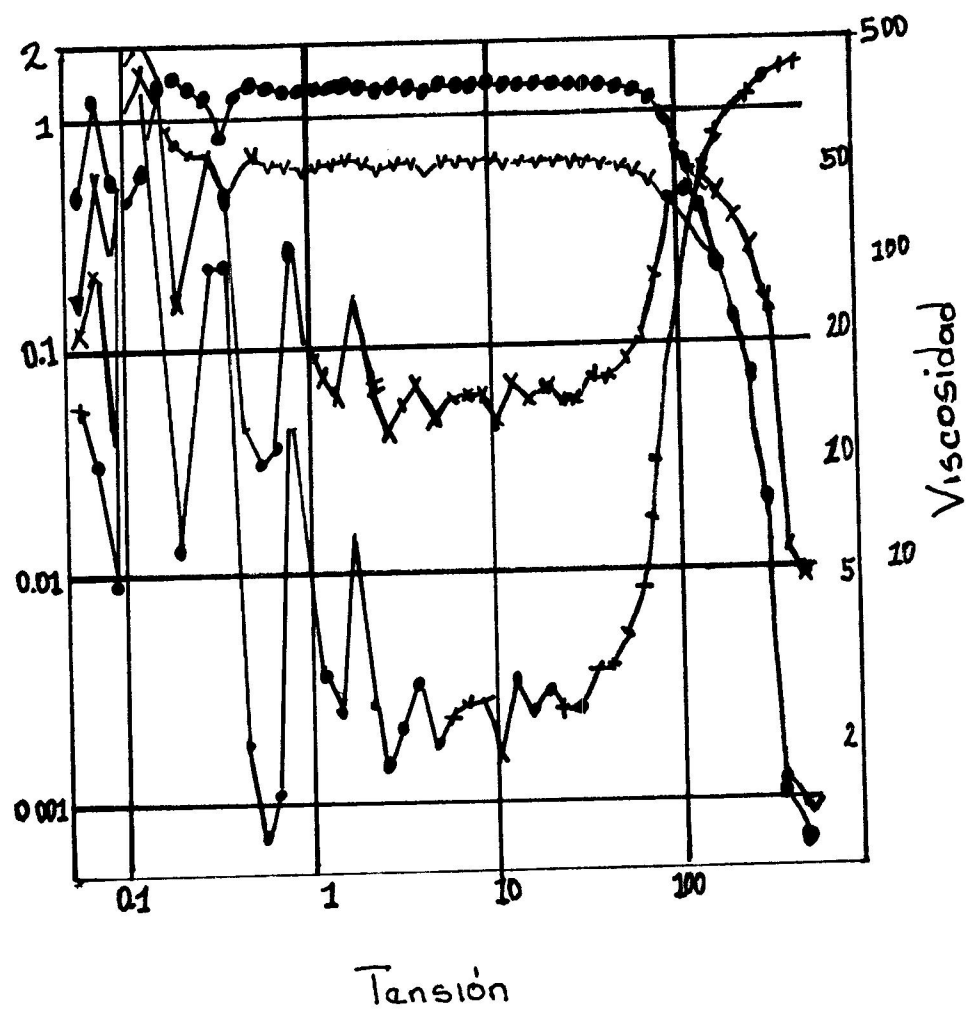
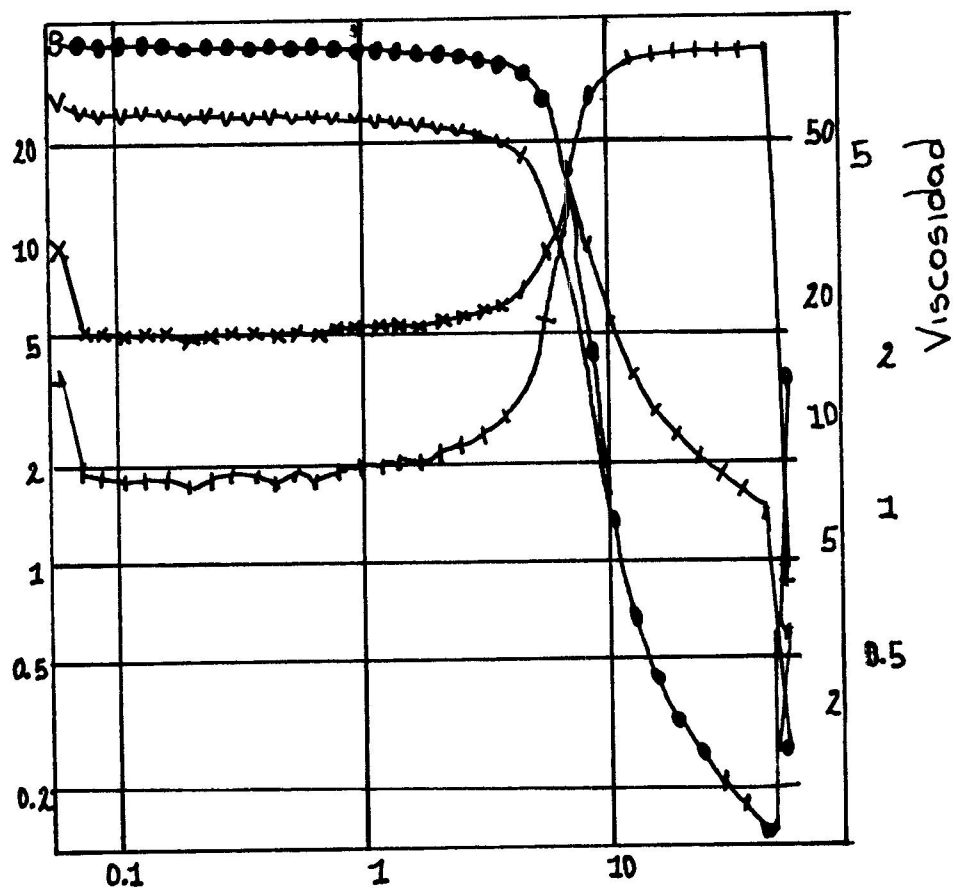
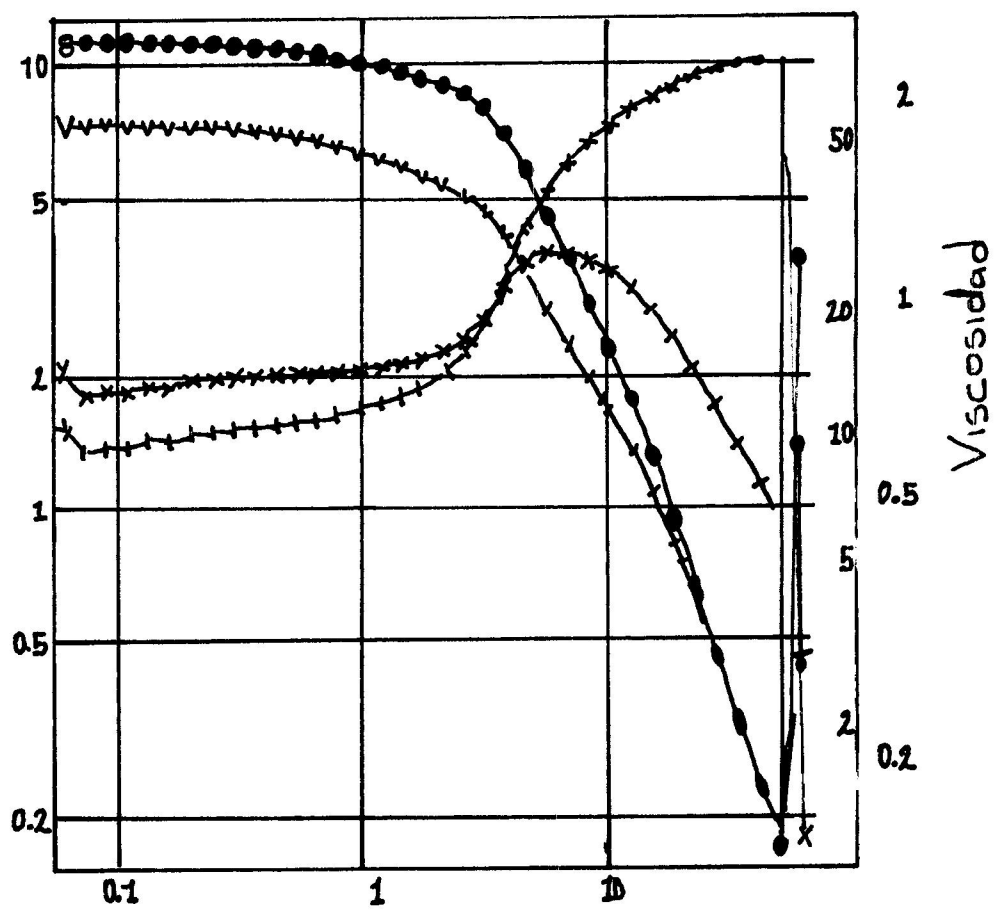


FIG 5



Tension

FIG 6



Tensión

FIG 7

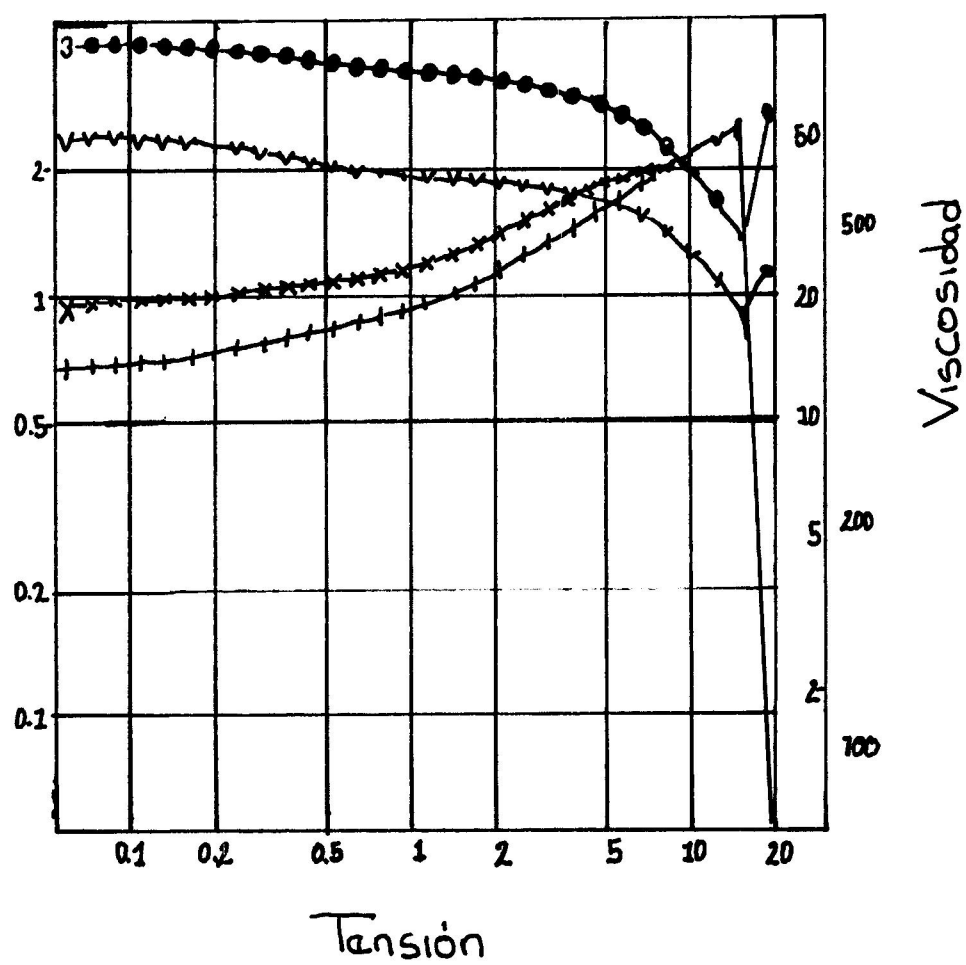


FIG 8

27-110



FIG 9

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 284

Radicación no 00-8905

Concepto Técnico no 1375 Clasificación Internacional de Patentes: C 08 L 1/02

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|--|--|
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐] Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] | NO ☒] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☒] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☐] La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] | NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se aceptan modificaciones en los capítulos descriptivo y reivindicatorio, folios 172-273 según las observaciones hechas en el primer examen de forma. Se aceptan nuevas figuras. Se acepta la prioridad.

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-07-12



2020
Bogotá D.C.

Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-8905
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1375
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase

Dado en Bogotá D.C., a los 31 JUL. 2002


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, Mayo/2003 El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 521 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 30-04-2002. El término hábil señalado por la ley expiró el 29-01-2003 y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.

