

Drigard & Castro
Abogados

Apartado 3692

Cra. 7 16-56
Bogotá - Colombia S.A.

Tel. Conn. 3802200
Tel./Fax: (57.1) 2827976
(57.1) 3802700

E.Mail:bricas@brigardycastro.com.co

AS: 84.337

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Radicación : 01018459 00000003

Folios: 104

Fecha (HRB): 2001-05-14 16:25:17

Trámite : 002 POTENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF: Expediente No. 01 018.459 - Solicitud de Patente
a favor de HERCULES INCORPORATED

Titulada: CELULOSA MICROFIBRILAR ESTABILIZADA

RAMIRO CASTRO DUQUE, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No. 1003, obrando como apoderado de la sociedad **HERCULES INCORPORATED**, según lo acredita el documento de poder presentado en esa División, me permito anexar al presente escrito los siguientes documentos:

1. Copia certificada por la Oficina de Patentes de los Estados Unidos de la primera solicitud presentada para la misma invención, de la cual **REIVINDICAMOS PRIORIDAD** junto con su traducción del inglés al castellano.

Del señor Jefe atentamente,



RAMIRO CASTRO DUQUE

C.C. No. 170.322 de Bogotá

Código 340

Cra 7a. No. 16-56 Piso 9

Bogotá, Mayo 14, 2001
CPB/hsr

84.337 76
74

PA 367938

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

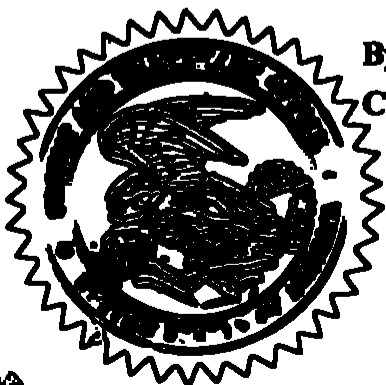
United States Patent and Trademark Office

February 20, 2001

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 09/522,032

FILING DATE: March 09, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

P. Swain

P. SWAIN

Certifying Officer

03 10 00

A 75

03/09/00

PATENT APPLICATION TRANSMITTAL LETTER
(Large Entity)

Docket No.
Cash et al 2

TO THE ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

Submitted herewith for filing under 35 U.S.C. 111 and 37 C.F.R. 1.53 is the patent application of:

Jean Cash, Anita Ngai Chan, Herbert Thompson Conner, Patrick Joseph Cowan, Robert Alan Gelman,
Kate Marritt Luevardi, Samuel Anthony Thompson, & Frank Paine Tise
For:

Stabilized Microfibrillar Cellulose

Enclosed are:

- ☒ Certificate of Mailing with Express Mail Mailing Label No.
- ☒ Four sheets of drawings.
- ☐ A certified copy of a application.
- ☒ Declaration ☒ Signed. ☐ Unsigned.
- ☒ Power of Attorney
- ☐ Information Disclosure Statement
- ☐ Preliminary Amendment
- ☐ Other:

1-6578 U.S. PTO
09/522032
03/09/00

CLAIMS AS FILED

For	#Filed	#Allowed	#Extra	Rate	Fee
Total Claims	125	- 20 =	105	x \$18.00	\$1,890.00
Indep. Claims	13	- 3 =	10	x \$75.00	\$750.00
Multiple Dependent Claims (check if applicable) ☐					\$0.00
BASIC FEE					\$890.00
TOTAL FILING FEE					\$3,360.00

- ☐ A check in the amount of to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. 06-1800 as described below. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
 - ☒ Charge the amount of \$3,360.00 as filing fee.
 - ☐ Credit any overpayment.
 - ☒ Charge any additional filing fees required under 37 C.F.R. 1.16 and 1.17.
 - ☐ Charge the issue fee set in 37 C.F.R. 1.18 at the mailing of the Notice of Allowance, pursuant to 37 C.F.R. 1.311(b).

Dated: March 9, 2000


Signature

David Edwards, Reg. No. 27,293

cc:

28
76

X

Docket Case No. : Cash et al 2

Title: STABILIZED MICROFIBRILLAR CELLULOSE

006030.030900

EXPRESS MAIL MAILING LABEL NO. <u>ES148294071</u>
DATE OF DEPOSIT <u>3/9/00</u>
I HEREBY CERTIFY THAT THIS PAPER OR FEE IS BEING DEPOSITED WITH THE U.S. POSTAL SERVICE "EXPRESS MAIL POST OFFICE TO ADDRESSEE" SERVICE UNDER 37 CFR 1.10 ON THE DATE INDICATED ABOVE AND IS ADDRESSED TO THE COMM. OF PATENTS & TRADEMARKS, WASHINGTON, D.C. 20231
<u>WILLIAM J DUGAN</u> TYPED PRINTED NAME OF PERSON MAILING
<u>[Signature]</u> SIGNATURE OF PERSON

79
77
✓

STABILIZED MICROFIBRILLAR CELLULOSE

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to stabilized microfibrillar cellulose. More specifically, the present invention relates to microfibrillar cellulose that is electrostatically stabilized by cationic groups.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Polysaccharides are often found in nature in forms having fibrous morphology. Polysaccharides which are not found in nature in fibrous form can often be transformed into fibrous morphologies using fiber-spinning techniques. Whether the fibrous morphology is of natural or artificial origin, the polysaccharide will often be present in such a form that the fibers can be reduced to fibrillar and microfibrillar sub-morphologies through the application of energy.

Fibrillar and microfibrillar cellulose obtained in this manner have been considered for use in applications, including use as additives to aqueous-based systems in order to affect rheological properties, such as viscosity. The use level of these materials in aqueous systems is often on the order of about 2% by weight, below which these materials have a tendency to poorly occupy volume, and to exhibit gross inhomogeneities in distribution.

Microfibrillated cellulose and its manufacture are discussed in U.S. Patent Nos. 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; and 4,341,807, the disclosures of which are hereby incorporated by reference thereto. These documents, in part, purport to describe microfibrillated cellulose in stable, homogenous suspensions, characterized as useful in end use products including foods, cosmetics, pharmaceuticals, paints, and drilling muds.

Cellulose nanofibrils are characterized in WO 98/02486 (PCT/FR97/01290), WO 98/02487 (PCT/FR97/01291), and WO 98/02499 (PCT/FR97/01297), the disclosures of which are hereby incorporated by reference. Nanofibrils are characterized as having diameters in the range of about 2 to about 10 nanometers.

EP 845495 discusses cationic cellulose particulate which is characterized as insoluble, positively charged, and used in water treatment, specifically to treat water in a paper manufacturing plant. In papermaking this cationic particulate is said to remove anionic trash from the water. The particles are obtained by milling, which is stated to

09522032.030900

80
78
X

reduce particle size uniformly such that particles are typically round as described by a length/diameter ratio of approximately 1. Particle size is stated to be 0.001 mm (i.e., 1 μ m), and preferably 0.01 mm (10 μ m).

HP 859011 ("HP '011") is directed to a process for obtaining cationic cellulose microfibrils or their soluble derivatives. The process is described as including making a cationic cellulose derivative and processing the derivative through a high-pressure homogenizer to form transparent gels. The product can be dehydrated and rehydrated. Viscosity measurements are reported on the product at a concentration of 2% in water. HP '011 indicates that the degree of substitution ("DS") of the cellulose can range from 0.1 to 0.7, with a DS of between 0.2 and 0.7, 0.3 and 0.6, and 0.5 and 0.6 characterized as representing increasing orders of preference. The examples show cellulose with a DS ranging from a low of 0.24 up to 0.72. Gelling is reported to occur above a microfibril concentration of 10 g/L, or above 1%, in water. HP '011 defines gelling as occurring when $G' > G''$, where G' is the dynamic storage modulus and G'' is the dynamic loss modulus.

Microfibrillated chitosan is reported to form uniplanar, oriented sheets upon drying by H. Yokata, J. Polymer Sci., Part C: Polymer Letters, 24:423-425 (1986). This article mentions that at a level of 4% chitosan in water, a gel is formed having a viscosity of 26,600 cps (Brookfield, 20° C, rotor #7, 10rpm). The microfibrillated chitosan is made by homogenization of commercial chitosan flakes in a Gaulin homogenizer. The commercial chitosan is deacetylated using sodium hydroxide.

JP 59 [1984]-84938 discusses a method for producing a chitosan suspension. Commercial chitosan separated and purified from crabs and lobsters is pulverized to pieces having maximum length of about 1-2 mm. The pieces are then suspended in water at up to 15% chitosan, and are run in multiple passes through a high-pressure homogenizer at between 3,000 and 8,000 psi.

It would be desirable to obtain microfibrillar cellulose capable of forming a gel at concentrations of 1% or less, thereby providing economy and ease of formulation, while still providing necessary rheological behavior and homogeneity of distribution.

In addition, there is a continuing need in industry to improve the stability of commercial emulsions, such as paper sizing emulsions. At present, one method for stabilizing such emulsions is the addition of charged materials, such as cationic starches, which may be added in amounts equal to 10-20% by weight of the size

09522032-03 900

81
79
2

component. Interaction with anionic components, such as sulfonates, can also improve stability. However, emulsion failure still takes place in such emulsions, either through density-driven separation, also referred to as creaming, or through gelation. It would accordingly be desirable to develop a material that could be added to emulsions to provide long-term stability.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a derivatized microfibrillar cellulose which is derivatized to include a substituent that provides cationic charge and is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%. The cellulose used to prepare the derivatized microfibrillar cellulose may be obtained from any suitable source, including but not limited to chemical pulps, mechanical pulps, thermal mechanical pulps, chemical-thermal mechanical pulps, recycled fibers, newsprint, cotton, soybean hulls, pea hulls, corn hulls, flax, hemp, jute, ramie, kenaf, manila hemp, sisal hemp, bagasse, corn, wheat, bamboo, velonia, bacteria, algae, fungi, microcrystalline cellulose, vegetables, and fruits. Preferably the cellulose is obtained from purified, optionally bleached wood pulps produced from sulfite, kraft, or prehydrolyzed kraft pulping processes; purified cotton linters; fruits; or vegetables.

The substituent which provides cationic charge to the derivatized microfibrillar cellulose may be, or include, an amine. A quaternary amine is particularly preferred.

The derivatized microfibrillar cellulose may form a gel in water throughout the concentration range of between about 0.01 % and about 100%, or throughout the concentration range of between about 0.01 % and about 50 %, in water. Moreover, the derivatized microfibrillar cellulose may form a gel at a concentration of less than about 1% in water, and preferably forms a gel at least one point in the concentration range of from about 0.05 % up to about 0.99% in water.

The derivatized microfibrillar cellulose of the present invention may include a solvent in which the derivatized microfibrillar cellulose is substantially insoluble. Suitable solvents include water, alcohol, or oil, with water being preferred.

The derivatized microfibrillar cellulose may have a degree of substitution of less than about 0.5, or of less than about 0.35, or of less than about 0.2, or of less than about 0.18, or of less than about 1.15. Preferably the degree of substitution is between about 0.02 and about 0.5, and more preferably between about 0.05 and about 0.2.

09522032.030900

82
80

OK

5 0.2.

A particularly preferred embodiment of the present invention is microfibrillar 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose having a degree of substitution of less than about 2.0, preferably of less than about 0.35, more preferably of between about 0.02 and about 0.20, and most preferably between about 0.1 and about

10 The derivatized microfibrillar cellulose may form part of a comestible composition of matter, including but not limited to a low fat, reduced fat, or fat-free mayonnaise, or a salad dressing. When it forms part of a comestible composition of matter, the derivatized microfibrillar cellulose may include a pharmaceutically active ingredient, and may at least partially provide for the controlled, sustained, or delayed release of the pharmaceutically active ingredient.

15 Alternatively, the derivatized microfibrillar cellulose may form part of a non-comestible composition of matter, such as, by way of non-limiting example, a wound care product. Suitable wound care products include, without limitation, wound dressings and ostomy rings. In another embodiment, the non-comestible composition of matter may be a skin care lotion or cream, a sunscreen lotion or cream, or an oral care composition, such as a toothpaste.

20 The non-comestible composition of matter may further be or include an agricultural composition, such as a fertilizer, herbicide, fungicide, or pesticide. The derivatized microfibrillar cellulose may provide at least partially for the controlled, sustained, or delayed release of the fertilizer, herbicide, or pesticide.

In an alternative embodiment, the non-comestible composition of matter may be a drilling fluid.

25 In another embodiment, the present invention is directed to a paper composition which contains the derivatized microfibrillar cellulose described herein.

The present invention further includes a method for producing the derivatized microfibrillar cellulose described herein, which involves at least one of the following steps:

- 30
- (a) a derivatizing step of treating a microfibrillar cellulose to obtain a derivatized microfibrillar cellulose;
 - (b) a microfibrillizing step of treating a derivatized non-microfibrillar cellulose to produce a derivatized microfibrillar cellulose; or,

006032-030900

X

(c) microfibrillizing and derivatizing a non-microfibrillar cellulose substantially simultaneously.

In the above method, the derivatized microfibrillar cellulose is derivatized to include a substituent that contains cationic charge, as for example by the presence of amine groups. Preferably the derivatizing step involves derivatizing the cellulose with a quaternary amine reagent, such that the derivatized microfibrillar cellulose includes quaternary amine functionalized cellulose.

The derivatizing step of the above method may include contacting a non-microfibrillar cellulose with a swelling agent. This contact may occur under alkaline conditions, and the swelling agent may be an anionic reagent. Moreover, the alkaline conditions may include contacting the cellulose with the anionic reagent in the presence of an alkaline reagent which is at least one of sodium hydroxide, an oxide or hydroxide of an alkali metal or alkaline earth metal, an alkali silicate, an alkali aluminate, an alkali carbonate, an amine, ammonium hydroxide, tetramethyl ammonium hydroxide, or combinations thereof. The derivatizing step may further take place at high solids.

In a preferred method, the derivatized microfibrillar cellulose is obtained by:

- (a) derivatizing cellulose with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride under alkaline conditions to produce 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose;
- (b) suspending the 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose in water to form a suspension; and
- (c) homogenizing the suspension to produce microfibrillated 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose.

The microfibrillizing step of the above method may include applying energy to the cellulose under conditions sufficient to produce microfibrillar cellulose, and the cellulose may be treated with enzyme prior to microfibrillizing. Any suitable approach may be used to apply sufficient energy to the cellulose to obtain microfibrillar cellulose, including, without limitation, one or more of homogenization, pumping, mixing, heat, steam explosion, pressurization-depressurization cycle, impact, grinding, ultrasound, microwave explosion, and milling. Use of a homogenizer is preferred, and preferred homogenization conditions include passing the non-microfibrillar cellulose through a pressure differential of at least about 3,000 psi, and more preferably passing the non-microfibrillar cellulose through the homogenizer at least three times.

84
82
X

Preferably, the derivatized microfibrillar cellulose obtained by the above methods forms a gel throughout a concentration range of from about 0.01 % to about 100% in water, and more preferably throughout a concentration range of between about 0.01 % and about 50 % in water. Alternatively, the derivatized microfibrillar cellulose should form a gel at at least one point in the concentration range of from about 0.05 % to about 0.99% in water. In a particularly preferred embodiment, the derivatized microfibrillar cellulose forms a gel at a concentration of about 0.9% in water.

The present invention extends to derivatized microfibrillar cellulose produced by the above-described method, including it's the described variations of the method.

In yet another embodiment, the present invention includes a method of modifying the rheological properties of a composition of matter by incorporating the derivatized microfibrillar cellulose into the composition of matter, which may be a liquid, such as water. The derivatized microfibrillar cellulose may be used in an amount which is effective to provide scale control and/or corrosion control. Alternatively, the derivatized microfibrillar cellulose may be used to modify one or more of the viscosity, suspension stability, gel insensitivity to temperature, shear reversible gelation, yield stress, and liquid retention of the composition of matter. Compositions whose rheological properties may be modified in this manner include foods, pharmaceuticals, nutraceuticals, personal care products, fibers, papers, paints, coatings, and construction compositions. More specifically, possible compositions include oral care products; creams or lotions for epidermal application, including moisturizing, night, anti-aga, or sunscreen creams or lotions; food spreads, including reduced fat, low fat, or fat free food spreads (for example, mayonnaise); and drilling fluids.

Alternatively, the derivatized microfibrillar cellulose may be incorporated into a coating composition in order to improve its physical and/or mechanical properties. Those properties may include one or more of film forming, leveling, sag resistance, strength, durability, dispersion, flooding, floating, and spatter.

The derivatized microfibrillar cellulose may further be incorporated into the manufacture of paper and paper products in order to improve at least one of sizing, strength, scale control, drainage, dewatering, retention, clarification, formation, absorbency, film formation, membrane formation, and polyelectrolyte complexation during manufacture. Microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is particularly preferred for use in this method.

0060E0-2E022560

X

In one embodiment of this method, the microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose may be used to increase the rate of drainage and/or dewatering during paper manufacture. In another embodiment, the microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose may be used for retention of organic and/or inorganic dispersed particles in a sheet of paper during its manufacture. Representative dispersed particles which may be retained in this manner include pulp fines, fillers, sizing agents, pigments, clays, detrimental organic particulate materials, detrimental inorganic particulate materials, and combinations thereof. In a yet further embodiment, the microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose may be used in a papermaking machine to improve the uniformity of formation of a sheet of paper during its manufacture. Additionally, the microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose may be used in a papermaking machine to improve the strength of a sheet of paper produced on a paper machine.

In each of the embodiments described in the above paragraph, the microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose may be used in the presence of one or more of the following: colloidal silica; colloidal aluminum-modified silica; colloidal clay, derivatives of starch containing carboxylic acid functionality; derivatives of guar gum containing carboxylic acid functionality; natural gums or derivatized natural gums containing carboxylic acid functionality; polyacrylamides containing carboxylic acid functionality; and combinations thereof.

The derivatized microfibrillar cellulose may further be used in a method for improving the stability of an emulsion, dispersion, or foam system, by including the derivatized microfibrillar cellulose in the system. Where the system being treated is an emulsion, the emulsion may be produced by processing of an emulsion formulation, in which case the derivatized microfibrillar cellulose may be added to the emulsion formulation prior to completion of processing of the emulsion formulation. In one variation, a non-microfibrillated derivatized cellulose is added to the emulsion formulation prior to completion of processing, and the emulsion formulation is then processed under conditions sufficient to microfibrillate the non-microfibrillated derivatized cellulose. In another variation, a microfibrillated non-derivatized cellulose is added to the emulsion formulation prior to completion of processing, and the emulsion formulation is then processed under conditions sufficient to derivatize the microfibrillated non-derivatized cellulose. In yet a third variation, a non-

0 522032 . 030900

microfibrillated, non-derivatized cellulose is added to the emulsion formulation prior to completion of processing, and the emulsion formulation is further processed under conditions sufficient to both microfibrillate and derivatize the non-microfibrillated, non-derivatized cellulose.

5 Emulsion systems which may be treated in this manner include water-in-oil and oil-in-water emulsions. The present invention includes the system produced by the above method.

In a yet further embodiment, the present invention extends to a system comprising an emulsion, dispersion, or foam containing a the derivatized microfibrillar cellulose.

10 In another embodiment, the present invention includes a polyelectrolyte complex containing the derivatized microfibrillar cellulose.

The derivatized microfibrillar cellulose of the present invention may also be used in a method for treating wastewater, which includes the step of adding, to the wastewater, a amount of the derivatized microfibrillar cellulose sufficient to treat the wastewater. Materials being treated by this method in the wastewater may include, by way of non-limiting example only, anionic contaminants and color bodies.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 shows the dynamic mechanical spectra of Sample 1 from Table 4.

Fig. 2 shows the dynamic mechanical spectra of Sample 2 from Table 4.

20 Fig. 3 shows the dynamic mechanical spectra of Sample 3 from Table 4.

Fig. 4 shows the dynamic mechanical spectra of Sample 4 from Table 4.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention comprises stabilized microfibrillar cellulose. Sources of cellulose for use in this invention include the following: (a) wood fibers, such as from chemical pulps, mechanical pulps, thermal mechanical pulps, chemical-thermal mechanical pulps, recycled fibers, newsprint; (b) seed fibers, such as from cotton; (c) seed hull fiber, such as from soybean hulls, pea hulls, corn hulls; (d) bast fibers, such as from flax, hemp, jute, ramie, kenaf; (e) leaf fibers, such as from manila hemp, sisal hemp; (f) stalk or straw fibers, such as from bagasse, corn, wheat; (g) grass fibers, such as from bamboo; (h) cellulose fibers from algae, such as velonia; (i) bacteria or fungi; and (j) parenchymal cells, such as from vegetables and fruits, and in particular sugar beets, and citrus fruits such as lemons, limes, oranges, grapefruits. Microcrystalline forms of these cellulose materials may also be used. The cellulose may be used as is, or

09522032-030900

87
85
X

spinning may be used to generate or improve fibrous structure. Preferred cellulose sources are (1) purified, optionally bleached, wood pulps produced from sulfite, kraft (sulfate), or prehydrolyzed kraft pulping processes; (2) purified cotton linters; and, (3) fruits and vegetables, in particular sugar beets and citrus fruits. The source of the cellulose is not limiting, and any source may be used, including synthetic cellulose or cellulose analogs.

Cellulose is found in nature in several hierarchical levels of organization and orientation. Cellulose fibers comprise a layered secondary wall structure within which microfibrils are arranged. Microfibrils comprise multiple microfibrils which further comprise cellulose molecules arranged in crystalline and amorphous regions. Cellulose microfibrils range in diameter from about 5 to about 100 nanometers for different species of plant, and are most typically in the range of from about 25 to about 35 nanometers in diameter. The microfibrils are present in bundles which run in parallel within a matrix of amorphous hemicelluloses (specifically xyloglucans), pectinic polysaccharides, lignins, and hydroxyproline rich glycoproteins (includes extensin). Microfibrils are spaced approximately 3-4 nm apart with the space occupied by the matrix compounds listed above. The specific arrangement and location of the matrix materials and how they interact with the cellulose microfibrils is not yet fully known. Further background on the structure, functions, and biogenesis of native cellulose may be found in Haigler, C.H., Cellular Chemistry and Its Applications, Nevell, pp. 30-83 (1985), the entirety of which is hereby incorporated by reference.

For purposes of the present invention microfibrils refer to small diameter, high length-to-diameter ratio substructures which are comparable in dimensions to those of cellulose microfibrils occurring in nature. By way of non-limiting example, cellulose microfibrils may have diameters in the range of about 5 to about 100 nanometers, combined with lengths providing high aspect ratios, such as in excess of 100, in excess of 500, or in excess of 1,000. While the present specification and claims refer to microfibrils and microfibrillation, the scope of the present invention also includes nanofibrils, and the rheology modification, stabilization, and other properties that may be obtained with microfibrils by practicing the present invention may also be obtained using nanofibrils, either alone or in combination with microfibrils.

The derivatized microfibrillar cellulose of the present invention is characterized by being in microfibrillar form, and by the presence of cationic substituents that

88
86
K

provide electrostatic functionality. The amount of substituent present may be quantified by the degree of substitution, or DS. The degree of substitution, which will vary with the molecular weight of the cellulose, is the average number of substituted hydroxyl groups per anhydroglucose unit, while the molar substitution is the average number of substituent groups added per anhydroglucose unit. The DS determines the solubility of the derivatized cellulose, and may be readily adjusted to obtain a derivatized cellulose that is substantially insoluble in the environment of use, whether aqueous or non-aqueous. While the environment of use will frequently be aqueous, the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention has utility in applications having other solvents or liquid carriers, such as paints, coating, lacquers, oil-rich foods, inks (including but not limited to ink-jet inks), and water-in-oil emulsions.

00522032-030900

Any suitable method may be used to obtain the derivatized microfibrillar cellulose. In particular, the steps of microfibrillation and derivatization to impart electrostatic functionality to the cellulose may be carried out separately or combined to arrive at the end result. Therefore, a non-microfibrillar cellulose starting material may be derivatized with cationic groups and then microfibrillated, or may first be microfibrillated and then derivatized. Alternatively, if the starting material is microfibrillar cellulose, only the derivatizing step would be necessary, whereas if the starting material is a cellulose that has already been properly derivatized with cationic groups, only the microfibrillation step is required.

The degree of substitution of the cellulose should be sufficiently low so that the derivatized microfibrillar cellulose will be substantially insoluble in the solvent or carrier that is present in the intended environment of use. In many applications the solvent or carrier will be water, and in such applications the degree of substitution should be such that the derivatized microfibrillar cellulose is substantially insoluble in water. However, in other applications a polar solvent or carrier (such as an alcohol) may be used having different solubility characteristics, or a non-polar solvent or carrier (such as an oil) may be used, and in such cases the degree of substitution should be adjusted to obtain a derivatized microfibrillar cellulose that is substantially insoluble in the solvent or carrier used in the application of interest, which, for purposes of convenience, will hereafter be referred to as the "solvent of use". Functionally, the derivatized microfibrillar cellulose should be sufficiently insoluble in the environment of use to provide the desired properties in the intended application.

89
87
X

The presence of substantially insoluble material may be confirmed by observation of a 1-5% suspension of the material in question in the solvent or carrier of use under a light microscope at sufficient magnification to see insoluble material. A size determination may be made by preparing a suspension of the material under consideration at approximately 0.1-0.01% in a liquid non-solvent which is effective in dispersing microfibrils. This suspension is then dried on a transmission electron microscope (TEM) grid; the sample is coated to protect it from electron beam damage, and examined at sufficient magnification and focus to observe structure in the 1-1000 nanometer range. If microfibrillar elements are present they can be detected under these conditions, and the combination of insolubility under the light microscope and microfibrillar structure under the TEM will indicate the presence of substantially insoluble microfibrillar material.

For purposes of simplicity, unless specifically indicated otherwise the term "substituents" shall be used herein to mean chemical species that provide electrostatic functionality to the cellulose through cationic charge. In addition, "electrostatic" means cationic charge. "Derivatization" refers not only to chemical reactions resulting in covalent bonds, but to any process whereby the substituents become sufficiently associated with the cellulose to provide the rheological and other benefits of the present invention, and may include, for example, adsorption. However, "derivatized" does not include the naturally-occurring, *de minimis* presence of groups that would only provide the electrostatic functionality required by the present invention at concentrations higher than those found in nature.

The sequence of steps used to arrive at the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention is not critical. Therefore, the starting material used to make the derivatized microfibrillar cellulose may be in microfibrillar or non-microfibrillar form. Similarly, the starting material may already be derivatized with electrostatic substituents, or not. If the starting material is non-microfibrillar, substituents may be placed on the cellulose followed by microfibrillation, or the microfibrillation may be carried out first, followed by the placement of the substituents onto the resulting microfibrils. It is also acceptable to process cellulose into fibrils, place the substituents on the fibrils, and then further process the fibrils into microfibrils. Similarly, any non-microfibrillar form of cellulose which already contains such substituents may be

09522032.030900

40
88

X

processed into microfibrillar form. Moreover, derivatization and microfibrillation may be carried out simultaneously.

It will be understood that most, if not all, cellulose will contain some quantity of both microfibrillar and non-microfibrillar structure both before and after processing, and that the ratio between the two structures may range from cellulose that is substantially completely microfibrillar, to cellulose that is substantially completely non-microfibrillar. As used herein, the terms "microfibrillar", "microfibrillated", and the like include celluloses that are substantially completely microfibrillated, and those which may be substantially microfibrillated while containing minor but significant amounts of non-microfibrillar structure, provided the cellulose is sufficiently microfibrillated to confer the benefits afforded by the present invention.

Processes which minimize the energy needed to produce microfibrils from non-microfibrillar starting material, and/or which reduce the amount of water extracted during the process or at its end, are preferred. In this regard, it should be noted that while the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention can be made by derivatizing a microfibrillated cellulose, the microfibrillation process generally requires less energy, and/or is more efficient, if the cellulose has already been derivatized. Without being bound by theory, this may be because the presence of electrostatic functionalities on the cellulose 'loosens' the structure of fibril bundles.

The ability to use less energy not only offers cost savings, but results in less breakage of the cellulose microfibrils. Therefore, microfibrillating a cellulose that has already been derivatized may result in a derivatized microfibrillar cellulose with relatively longer microfibrils as compared to effecting derivatization after microfibrillation. This is particularly significant because the energy required for microfibrillation can be significantly reduced by amounts of derivatization which are below the level that would render the resulting derivatized microfibrillar cellulose freely soluble in water. For example, derivatization of cellulose resulting in a DS on the order of 0.1 or 0.2 will 'loosen' the fibril bundles enough to permit microfibrillation using conventional shearing devices such as a homogenizer, impingement mixer, or ultrasonicator. These low DS cellulose microfibrils have diameters on the order of 50 nanometers combined with lengths of up to 500 microns, resulting in aspect ratios in excess of 1,000. While the low DS allows microfibrillation, it is too low to allow the resulting material to be fully soluble in the solvent or carrier of use at the

09522032.03 900

84
80
X

concentrations of interest. Without being bound by theory, the presence of insoluble regions in the fibers may explain the data showing maximum gel formation at low DS's. These gels may be strengthened by weak association of the more hydrophobic unsubstituted regions.

5 The stabilization or derivatization is accomplished by the generation or placement of substituents onto the fibril and/or microfibril. It appears that the substituents become associated predominantly with the surface regions of the fibrils or microfibrils. Regardless of the precise mechanism, in functional terms microfibril-microfibril contact is inhibited by electrostatic mechanisms or forces. The presence of the substituents also
10 causes the microfibrils to occupy more volume than when they are not derivatized, possibly due to inhibition of contact along at least part of the length of the microfibrils.

Rheological performance of the resulting derivatized microfibrillar cellulose is enhanced at low concentration since volume is better occupied and the materials are distributed more homogeneously.

15 Without being bound by theory, the surfaces of the derivatized microfibrils appear to have some areas free of the substituents such that some limited interaction between microfibrils still takes place. Limited interaction may even be necessary to facilitate network formation, and may be a cause of the rheological attributes of interest such as yield stress, shear reversible gelation, and insensitivity of the modulus to temperature.
20 It also appears that the length/diameter ratio, or aspect ratio, of the fibrils and microfibrils also contributes to the performance of the materials of the present invention.

Any suitable process may be used to generate or place the substituents on the cellulose. For convenience, the possible processes will generally be referred to
25 collectively as "derivatization" herein; however, within the context of this invention, derivatization is used to mean any process which results in a cellulose (including fibrillar and microfibrillar cellulose) having the substituents sufficiently associated with the cellulose to provide the desired benefit(s), and includes not only chemical reactions resulting in covalent bonding, but also physical adsorption. In addition, the
30 present application will refer both to "derivatization" and to "stabilization". Chemically, both terms refer to the same type of process, namely, the placement or generation of substituents on the cellulosic substrate. Functionally, "derivatization" is

generally the broader term, as "stabilization" implies a functionality which is usually observed primarily or exclusively when the cellulose is in microfibrillar form.

Possible derivatization processes include any synthetic method(s) which may be used to associate the substituents with the cellulose. More generally, the stabilization or derivatization step may use any process or combination of processes which promote or cause the placement or generation of the substituents. For example, the conditions for treating non-microfibrillar cellulose should generally include both alkalinity and swelling of the cellulose, in order to make the surface of the fibrils more accessible to the placement or generation of the substituents. Alkalinity and swelling may be provided by separate agents, or the same agent may both provide alkalinity and cause swelling of the cellulose. In particular, alkaline agents often serve multiple purposes, in that they may catalyze the reaction between the cellulose and the substituent, optionally de-protonate the derivative, and swell open the cellulose structure to allow access of the reagents to carry out the derivatization.

Specific chemical methods which may be used to achieve the present invention include but are not limited to generation of cationic groups, such as quaternary amine and/or amine, on or near the surface of the particulate cellulose. Alkaline conditions are preferably obtained by using sodium hydroxide. Any material that functions as a swelling agent for the cellulose may be used, and alternative alkaline agents include alkali metal or alkaline earth metal oxides or hydroxides; alkali silicates; alkali aluminates; alkali carbonates; amines, including aliphatic hydrocarbon amines, especially tertiary amines; ammonium hydroxide; tetramethyl ammonium hydroxide; lithium chloride; N-methyl morpholine N-oxide; and the like. In addition to catalytic amounts of alkaline agent, swelling agents may be added to increase access for derivatization. Interfibrillar and intercrystalline swelling agents are preferred, particularly swelling agents used at levels which give interfibrillar swelling, such as sodium hydroxide at an appropriately low concentration.

These derivatization reactions, if carried out on the original fibrous cellulose structure, may require specific conditions to maximize the efficiency of location of the derivatization onto the surface of the cellulose. For example, in the case of cellulose from wood pulp the concentration of the swelling agent used appears to have an effect on the performance of the final cellulose. In particular, in using sodium hydroxide it has

93
91
been determined that the level of the sodium hydroxide can have a significant effect on the rheological performance.

It is preferred that derivatization of these fibrous celluloses be performed in a manner which limits the formation of microfibrils which are soluble in the intended end use composition, as these may not contribute significantly to the desired rheological performance. This typically limits the degree of derivatization which can be made where derivatization at higher levels would make the cellulose soluble in the end use composition. Specific limits may be readily determined based on the application in question, but as a matter of general guidance it is preferred that the degree of substitution (DS) be below about 0.5, or below about 0.35, or below about 0.2, or below about 0.18, or below about 0.15.

The derivatization may be carried out in any suitable manner, including but not limited to suspension in water, in organic solvent, either alone or in mixtures with water, in solution; and in high solids, either with water alone or with water and a minor amount of organic solvent. (For purposes of the present disclosure, "high solids" refers to a polysaccharide content of greater than about 25%.)

Optional derivatizations or functionalities which may also be placed on the cellulose include but are not limited to short chain aliphatic and other hydrophobic-type substitutions; oligomeric and polymeric substitutions; uncharged substitutions, as for example short chain ethylene and propylene glycols; other associative-type functionality; surfactant-like functionality; methyl; ethyl; propyl; and combinations of these. These substitutions are optional in that they may not be intended for stabilization of the cellulose, and will instead provide additional functionality such as surface activity, emulsification power, adsorption characteristics, and the like.

The method for processing a non-microfibrillar form of cellulose into the microfibrillar form may be carried out before, during, or after the derivatization reaction. The preferred method involves the use of a homogenizer on a dilute suspension of the non-microfibrillar cellulose in an aqueous medium. The aqueous medium optionally may have additives such as swelling agents, in particular interfibrillar and/or intercrystalline swelling agents, for example sodium hydroxide, to aid in improving the ease of microfibril generation. A more preferred method of microfibrillation involves the use of mechanical energy on an aqueous suspension of derivatized cellulose which has not been dried. Other microfibrillation processes

94
92
X

include, by way of non-limiting example, use of an impingement mixer; heat; steam explosion; pressurization-depressurization cycle; freeze-thaw cycle; impact; grinding (such as a disc grinder); pumping; mixing; ultrasound; microwave explosion; and milling. Combinations of these may also be used, such as milling followed by
5 homogenization. Essentially any method of reducing particle size may be used, but methods for reducing particle size while preserving a high aspect ratio in the cellulose are preferred. As described previously, the degree of substitution of the cellulose also affects the ease of processing the cellulose to microfibrillar form.

The process to generate the particulate may either be run by the consumer in the
10 final application such that the particulate is generated in situ, or be run as described above in aqueous media, the material dehydrated, and the resulting particulate dried. The dried particulate of this invention, hereafter referred to as the ready-to-gel or RTG form, can be rehydrated readily in polar solvents to obtain the desired rheological attributes. Dehydration can be accomplished by displacing water with less polar
15 solvents and drying.

In terms of general properties, applications where the derivatized microfibrillar celluloses of the present invention have particular utility include those where the desired rheological attributes include at least one of yield stress, shear reversible
20 gelation, and a modulus which is insensitive to temperature. The ability to provide the rheological attributes described herein also makes it possible to provide stabilization of mixtures of liquids and solids having different densities; gel-like properties; pumpable gels; stabilization at elevated temperatures; and, control of hydration and diffusion.

In terms of more specific applications or fields of use, the utility of the present derivatized microfibrillar cellulose includes, without limitation, foods, personal care
25 products, household products, pharmaceuticals, nutraceuticals, paper manufacture and treatment, coating compositions, water and wastewater treatment, drilling fluids, agriculture, construction, and spill control and/or recovery. Use in food applications is also possible, subject to satisfactory resolution of any concern regarding introduction of cationic materials into substances intended for consumption.

30 In food applications, the derivatized microfibrillar celluloses of the present invention may be useful as rheology modifiers; as stabilizers, such as by inhibiting creaming or settling in suspensions; and as non-digestible dietary fiber. They may also

09522032.030900

95
93

22

be used to control ice crystal growth during, for example, ice cream manufacture and storage.

5 In personal care products, the derivatized microfibrillar cellulose may be used to stabilize emulsions, dispersions, suspensions, and foams, and may find use in creams, lotions, gels, and pastes, including those intended for epidermal application (it should be noted that the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention has substantivity to biological surfaces, including but not limited to skin, hair, and nails). Representative but not exhaustive examples include sunscreens; moisturizing or anti-aging creams and lotions; cleaning soaps or gels; antiperspirants and deodorants, including those in stick, pump spray, aerosol, and roll-on form; fragrance releasing gels; lipsticks, lip glosses, and liquid makeup products; oral care products, including toothpaste, tooth polishing and whitening agents, and denture care products such as cleaners and adhesives, and further including use in sorbitol, sorbitol-water mixtures, and glycerol-water mixtures; products where controlled, sustained, or delayed release of an ingredient would be desirable; wound care products, such as ointments (including anesthetic, antiseptic, and antibiotic ointments), dressings, and products such as ostomy rings where good liquid retention is desirable; and absorbent products, such as diapers. The present invention may have particular utility, not only in personal care products but in other applications, with products dispersed by a pumping action. The shear-reversible gelation exhibited by the derivatized microfibrillar cellulose is well suited for pump dispensing, and may be advantageously combined with its ability to stabilize emulsions, dispersions, and foams to improve the uniform delivery of product.

25 In the area of household products, the rheological properties of the present derivatized microfibrillar celluloses, and their ability to stabilize emulsions, dispersions, and foams, provide utility in areas such as detergents, shampoos, cleaners, and air fresheners. Specific examples include, without limitation, laundry products (including detergents, pre-spotting cleaners, and fabric treatment compositions, such as softeners); rug and upholstery shampoos; toilet bowl cleaners (particularly those dispensed in liquid or gel form); air fresheners; and general purpose cleaning agents, including liquids, gels, pastes, and foams used in cleaning and/or disinfecting household surfaces.

In pharmaceutical applications, the derivatized microfibrillar cellulose may have utility in controlled, sustained, or delayed release formulations (including epidermal

09522032-030900

95

94

27

patches used for slow and/or prolonged release of one or more active ingredients); as disintegrants; as dietary fiber; in wound care, particularly in applications (such as ostomy rings) where liquid-holding ability is important; and as rheology modifiers.

5 In the area of paper manufacture and treatment, the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention has utility in emulsion modification and/or stabilization; sizing; retention; clarification; absorbence; drainage; formation (such as by functioning as a flocculation aid); deposit or scale control (by inhibiting the formation and/or growth of inorganic deposits); water and wastewater treatment; dewatering; film and membrane formation; polyelectrolyte cross-linking; removal of
10 detrimental organic and/or inorganic materials; in paper coatings; and in improving properties such as stiffness, wet strength, absorbancy, softness, toughness, tear resistance, and fold resistance.

In the context of paper manufacture, scale control refers to the prevention of calcium carbonate and calcium oxalate deposits forming during the pulping process.
15 Scale control can be achieved by dispersion of salt crystals in the medium to prevent growth and deposition, inhibition of nucleation, or modification of the crystal growth mechanism to prevent the formation of crystal forms that will lead to deposits. The use of derivatized microfibrillar cellulose having micron and smaller particle size, stabilized with appropriate functional groups, would serve to control scale deposit
20 because such microcarriers inhibit the crystal growth which leads to deposition. Moreover, cellulosic materials would be easier to recover from the pulping process due to their organic nature. Preferred functional groups would include amines. Alternative functional groups and appropriate use levels may be readily determined by those of ordinary skill in the art, based on the particular environment of use.

25 The derivatized microfibrillar cellulose may also be used in a papermaking machine to increase the rate of drainage and/or dewatering during paper manufacture; to retain organic and/or inorganic dispersed particles (such as pulp fines, fillers, sizing agents, pigments, and/or clays); to retain detrimental organic and inorganic particulate materials; to improve the uniformity of formation of a
30 sheet of paper; and to improve the strength of a sheet of paper. With particular regard to drainage, drainage aids are additives that increase the rate at which water is removed from a paper slurry on a paper machine. These additives increase machine capacity, and hence profitability, by allowing faster sheet formation.

09522032.030900

97
95
24

Charged microfibrillar cellulosic derivatives are capable of greatly increasing drainage, either alone or in combination with other charged polymers.

5 The derivatized microfibrillar cellulose of the present invention may also be used in coated papers, where cellulose derivatives may be used to control the rheology of the color coating and to provide water retention, thereby controlling the amount of liquid that permeates into the base sheet.

10 In coating compositions, such as paints and inks, the derivatized microfibrillar cellulose can provide rheology modification, improving properties such as spatter, leveling, sag resistance, flooding, and floating, and may have particular utility in gel paints. It may also improve pigment dispersion and/or stabilization, and function as charge control or flow control agents, including in inks, such as ink jet inks.

15 In the area of water treatment, the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention can provide scale control, that is, inhibiting the formation and/or growth of inorganic deposits in aqueous systems; clarification; flocculation; sedimentation; coagulation; charge delivery; and softening.

In drilling fluids, the present derivatized microfibrillar cellulose can provide rheology modification, reduce or prevent fluid loss, and improve secondary oil recovery.

20 In agricultural applications, the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention can be used in soil treatment, and may provide moisture retention, erosion resistance, frost resistance, and controlled, sustained, or delayed release of agricultural materials such as fertilizers, pesticides, fungicides, and herbicides. It may also be used for crop protection, such as to minimize or prevent frost damage.

25 In construction, derivatized microfibrillar cellulose can be used in dry wall muds, caulks, water-soluble adhesives, and board manufacture.

30 In other areas, derivatized microfibrillar cellulose can be used for control and cleanup of liquid spills; as absorbents for oil; as stabilizers for emulsions, dispersions, and foams (including but not limited to oil-in-water and water-in-oil emulsions); and for emulsification. Stability of commercial emulsions, such as paper size emulsions, is a recurring issue in industry. Current commercial emulsions include those which generally consist of an oil, waxy, or rosin phase dispersed in water. These dispersions are generally stabilized by the addition of charged materials such as cationic starches, sodium lignin sulfonate, and aluminum sulfate. Such materials are generally added in

09522032-030900

98
96

amounts equal to about 10-20% by weight of the size component. The resulting dispersions are typically 0.2 to 2 micron particles, thought to be stabilized by charge repulsion, for example, with the positively charged starches on particle surfaces repelling each other.

5 One cause of emulsion failure is density-driven separation. This can be limited by increasing viscosity, or internal structure within the fluid. For example, an emulsion which maintains a viscosity of less than about 20 centipoise throughout a standard aging test might have its viscosity increased initially by as much as 100 centipoise through addition of a viscosifier to the formulation, and still be within acceptable
10 commercial viscosity, provided that the viscosity did not then increase over time to exceed acceptable limits.

09522032.030900

15 One method to accomplish this result would be to use a viscosifying agent that does not cause a substantial increase in viscosity when first added to an emulsion formulation, but which does provide an increase in viscosity during normal processing of the emulsion formulation to produce the emulsion. This can be accomplished by including, as an additive to the emulsion formulation, cellulose that has been derivatized as described herein but not yet microfibrillated. When the emulsion formulation is then subjected to energy, typically high shear, during the processing used to turn the emulsion formulation into an emulsion, the shear will also microfibrillate the
20 derivatized cellulose, resulting in the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention, which will be present as part of the emulsion. The gel produced by the derivatized microfibrillar cellulose will then thin under shear stress but re-form when shear stops. Moreover, the insolubility of such low DS cellulose may cause it to concentrate at the oil/water interface of oil-and-water emulsions, rather than the
25 aqueous bulk phase, which may be desirable.

Effectively the same result may be achieved by adding the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention to an emulsion formulation, or to the final emulsion, or at any point during production of the emulsion. Further variations would include introducing derivatized cellulose that is only partially microfibrillated
30 into the emulsion-making process at a point where subsequent processing would provide sufficient energy to complete the microfibrillation. It may also be possible to accomplish some or all of the derivatization as part of the emulsion production process; for example, the emulsion formulation may include a charged species that will adsorb

99-

97

98

onto the cellulose microfibrils, or such a species may be added during processing of the emulsion formulation, separately or in combination with the cellulose. Therefore, the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention may serve as a stabilizing additive to emulsions, with several process routes being available to accomplish this
5 and result.

While the choice of method may cause some variation in the properties of the resulting emulsion, the basic benefit of improved emulsion stability should be achieved by any procedure which has, as its final result, the presence of the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention in the final emulsion. Commercially, it
10 may be desirable to supply customers with derivatized, non-microfibrillated cellulose as a powder which, when added to a formulation and subjected to high shear or other appropriate forms of energy, will microfibrillate and yield the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention.

This improved emulsion stability may enable use of emulsion formulations which
15 would not perform satisfactorily in the absence of the derivatized microfibrillar cellulose. Other benefits may include improved retention in paper, improved drainage of water from paper systems due to association of fillers and pulp fines with the retained microfibrils, and resistance to emulsion breakage in the presence of high salt concentrations.

The subject electrostatically derivatized materials of this invention have also been
20 discovered to provide rheology to aqueous systems over a wide range of pH and ionic strength. This insensitivity to pH and ionic strength facilitates use in areas where low pH and high salt conditions exist, such as in personal care creams and lotions, food products, and the like.

In addition to the above, the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention represent a vehicle for providing cationic charge to a given environment. This may include utility in water and wastewater treatment, where charged particles may be used to remove color bodies and to flocculate particulates and other contaminants. Thus, by way of non-limiting example, a suitable amount of the
25 derivatized microfibrillar cellulose may be added to water (or to an aqueous system) that is contaminated with anionic material and/or color bodies; allowed to bind or complex with the contaminants, optionally with mixing and/or heating; and physical, chemical, and/or other conventional separation techniques may then be used to separate
30

00522032.030900

the bound or complexed cellulose/contaminant combination from the water. While any amount of derivatized microfibrillar cellulose would facilitate removal of some amount of contaminant from the water, in order to have the most effect the amount of derivatized microfibrillar cellulose should preferably be at least equal to the stoichiometric equivalent necessary to bind or complex with the measured or estimated concentration of the contaminant whose separation or removal is desired.

The following examples indicate various possible methods for making and using the derivatized microfibrillar cellulose of the present invention. These examples are merely illustrative, and are not to be construed as limiting the present invention to particular compounds, processes, conditions, or applications. Throughout this description, "gelling" is defined to occur when $G' > G''$, where G' is the dynamic storage modulus and G'' is the dynamic loss modulus. This is the functional definition used in RP '011; for general background, see Ferry, J.D., Viscoelastic Properties of Polymers, John R. Wiley & Sons, NY, 1980.

The following examples indicate various possible methods for making and using the derivatized microfibrillar cellulose of present invention. These examples are merely illustrative, and are not to be construed as limiting the present invention to particular compounds, processes, conditions, or applications.

Example 1

Preparation Of A Quaternary Amine Functionalized Cellulose (QAC).

Isopropanol (IPA) and deionized (DI) water were charged to a nitrogen sparged, jacketed resin kettle equipped with an air driven stirrer, stainless steel agitator, two pressure equalizing addition funnels, a reflux condenser, nitrogen inlet, vacuum line and thermocouple. Bleached sulfate wood pulp (approximately 400 μ m length, 5.2% moisture)(Weyerhaeuser Company) was added to the reactor, the mixture slurry was agitated for 10 minutes, after which the mixture was nitrogen sparged for 1 hour while cooling the slurry temperature to 15°C.

The reactor was then inerted, and aqueous NaOH (50% NaOH) was slowly added to the reactor while maintaining the mixture slurry's temperature at or below 15°C. The slurry was agitated for 1 hour after completion of caustic addition. Dow Quat 188 (3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride, Dow Chemical Company, Midland, MI) (65% in water) was slowly added to the reactor by addition funnel while

0522032-030900

lot
99
JP

maintaining reaction slurry temperature at 15° C. After Dow Quat addition, the reaction slurry was heated to 70° C and held for 1 hour. The reaction slurry was cooled down to below 30° C and then aspirator vacuum filtered with a sintered glass funnel and a rubber dam. The wetcake was slurried in 565g of 80% methanol for 15 minutes using an air driven stirrer and a grounded stainless steel beaker and then aspirator vacuum filtered with a sintered glass funnel and a rubber dam. This was repeated two more times.

The wetcake obtained from the previous three washes was slurried in 1000g of pure methanol using an air driven stirrer and a grounded stainless steel beaker for 15 minutes to dehydrate and then aspirator vacuum filtered with a sintered glass funnel and rubber dam. The final wetcake was broken into small particles using a rubber spatula and then dried in a Lab-Line fluidized bed dryer (model number 23852) for 35 minutes. (Air-dry for 5 minutes, heat-dry at 50° C for 10 minutes and heat-dry at 70° C for an additional 20 minutes). The product was ground using a Retsch Grinding Mill (model 2M1) with a 1mm screen.

Table 1: QAC Recipes
(all weights in grams)

Quaternary Amine Functionalized Cellulose							
Sample #	Cellulose Length	Wt. Cellulose (dry wt. Bech)	Wt. IPA	Wt. H ₂ O	Wt. 50% NaOH (aq)	Wt. Dow Quat 188 (65% aq. Soln)	DS
1	~400 µm	65	750	110	18.46	58.02	0.02
2	~400 µm	65	750	110	13.84	43.52	0.03
3	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.03
4	~200 µm	65	750	110	18.46	58.02	0.07
5	~200 µm	65	750	110	18.46	58.02	0.08
6	~200 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.11
7	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.11
8	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.11
9	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.12
10	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.13
11	~200 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.14
12	~400 µm	65	750	110			0.25

Slurry preparation: An 800 g 1% slurry was made from each Sample in Table 1 using the following materials:

X

	Weight	Weight%
QAC	8.00 grams	1.0 ± 0.06%
Germaben © II biocide (Sutton Laboratories, New Jersey)	4.00 grams	0.5%
5 <u>Deionized water</u>	<u>788.00 grams</u>	<u>98.5 ± 0.06%</u>
Total	800.00 grams	

The container was closed and shaken to wet and disperse the QAC solids. The solids will settle if left standing, so the container was shaken just prior to pouring the slurry into the homogenizer.

10 **Homogenization of QAC slurries:** The suspension was processed in the homogenizer equipped with an agitated feed pot as follows: the homogenizer was turned on before the slurry was loaded. An 800-gram slurry was processed for about 20 minutes at about 3000 psi by recycling the discharged stream from the homogenizer to the feed pot. Pressure was monitored and appropriate adjustments made to the primary
15 stage handwheel to keep the total pressure at about 3000 psi. After the processing was completed, the discharge tube was redirected so that the sample was collected and stored in a capped jar.

Rheological testing of microfibrillated QAC: each microfibrillated QAC sample prepared in Example 1 was then tested for rheological properties. Data was collected on
20 a Bohlin CS Rheometer (Bohlin Instruments, Cranbury, New Jersey). Dynamic mechanical properties were measured including the dynamic storage modulus, the dynamic loss modulus, complex viscosity, and yield stress.

Rheometer Test Conditions

Temperature Sweep: Measuring System: PP 40; 25° C - 65° C; Shear Stress: automatic;
25 **Frequency:** 1 Hz; **Temperature Ramp Rate:** 5° C/60 seconds; **Measurement Interval:** 20 seconds; **Gap:** 1 mm.

Yield Stress Test: Measuring System: CP 4/40; Stress: 6.0E-02 - 1.0E+02; Sweep Time: 60.0 seconds; Number of Steps: 30; Temperature: Manual (25° C); No of measurements: 1; Measurement Interval: 5 seconds.

30 **Stress Sweep Test:** Measuring System: PP 40; Temperature: Manual (25 °C); Number of Measurements: 1; Gap: 1 mm; Measurement Interval: 5 seconds; Frequency: 1 Hz.

09522032-030900

Table 2: Rheology of Microfibrillated QAC

Sample #	Cellulose Length	DS of Quat-Cellulose	YIELD STRESS(Pa)	G' @ 5.75 Pa(Pa)	G' @25° C/50° C(Pa)	Homogenizer Processing Time(minutes)
1	~400 µm	0.02	NONE			20
2	~400 µm	0.03	NONE			20
3	~400 µm	0.03	NONE			20
4	~200 µm	0.07	38.0	572	619/633	25
5	~200 µm	0.08	44.7	489	468/450	30
6	~200 µm	0.11	51.4	480	505/530	25
7	~400 µm	0.11	38.0	622	621/646	15
8	~400 µm	0.11	34.7	482		20
9	~400 µm	0.12	68.0	500	488/487	20
10	~400 µm	0.13	18.1	420		20
11	~200 µm	0.14	21.4	497	577/592	15
12	~400 µm	0.25	51.4	106	119/131	30

Example 2

Ready-To-Gel(RTG) Process For Quaternary Amine Cellulose

Gels are made as described in the "Slurry preparation" and "Homogenization of QAC Slurries" steps in Example 1. The gels are then processed as follows:

The following description pertains to Sample #1 in the data table. A similar procedure was used for all of the other samples.

Approximately 2800 ml of IPA was added to a grounded 12-quart stainless steel (SS) beaker. The IPA was stirred at the top speed of an overhead stirrer driven by house air. A SS cowls blade on an SS shaft was used to stir the IPA. Next, approximately 1400 grams of 1% QAC gel was slowly added to the stirring IPA. The material ratio is 2 ml IPA/1 gram gel. The beaker was covered with Saran Wrap and the slurry was stirred for ten minutes.

When ten minutes had passed, the slurry was filtered through a synthetic straining cloth. The slurry was filtered using gravity. The slurry was covered with Saran Wrap during the filtration to reduce IPA evaporation. Occasionally the gel on the cloth was stirred with a plastic spatula to help speed filtration. When it appeared that the filtration had gone about as far as it could, the wet cake was transferred back to the 12 quart SS beaker.

A fresh amount of approximately 2800 ml IPA was added to the beaker and the slurry was again stirred for ten more minutes with the cowls blade/air stirrer. The slurry was then filtered on a 20 cm Buchner funnel with #415 VWR filter paper. The wet

00522032.030900

104
702

cake was transferred to a glass crystallization dish. The dish containing the wet cake was placed into an 80° C oven under vacuum overnight for drying. The sample was dried to constant weight, and the solids were ground in a Waring Blender.

The dehydrated gels were examined by rehydration as follows: a premix of
5 deionized water and Germaben II was prepared.

	<u>Weight</u>	<u>Weight%</u>
Deionized water	788.00 grams	99.49%
Germaben II biocide	4.00 grams	0.51%

10 The water/Germaben II solution was then weighed into a small Waring blender cup along with the ready-to-gel dry QAC.

	<u>Weight</u>	<u>Weight%</u>
water/Germaben	29.70 grams	99.8%
Ready-to-gel QAC	0.30 grams	1.0%

15 The blender cup was covered and the sample was mixed until it appeared to be homogeneous. The resulting gel was transferred to a glass jar. It was then shaken on a vortex mixer.

Rheological testing: Same as described in example 1.

Table 3: Rheology of RTG QAC

Sample #	DS of QAC	YIELD STRESS (Pa)	G' @ 5.75 Pa (Pa)
1	0.09	61.4	385

20 Rheological properties as a function of concentration: a series of gels were prepared from a 1% QAC (DS 0.09) by diluting with DI water.

Table 4: Rheology of RTG QAC by Concentration

Sample #	QAC Concentration (wt%)	G' @ 5.75 Pa (Pa)
1	1	246
2	0.5	35.6
3	0.25	0.475
4	0.1	0.136

25 $G' > G''$ in all samples (1 - 4); see Figures 1 to 4, respectively.

Stable water/oil emulsions containing QAC: cetyl trimethyl ammonium bromide was mixed with deionized water. The CTAB solution was added to 1% quaternary amine (DS=0.15) functionalized microfibrillated cellulose gel prepared as in Example 1. The

00522032.030900

mixture was stirred in a Waring Blender for 3 minutes on high speed. The sample remained a gel. This gel was processed through a Gaulin homogenizer, 1 pass at 4000 psi. Ten percent (10%) miglyol emulsions were prepared from the gels by adding miglyol and deionized water to the gel and mixing with a rotary mixer for 4 minutes.

5 The resulting emulsions were aged in a 50° C oven.

Table 5: Stability of Water/Oil Emulsions

10% Miglyol Emulsion	Stability at 50° C
0.45% QAC/0.008% CTAB	> 3 weeks
0.90% QAC/0.016% CTAB	> 3 weeks

Use in paper sizing compositions: the following examples relate to use of QAC as made in example 1 having a DS of about 0.10 in connection with compositions used in paper sizing.

10

Example 3

A 600 ml beaker was used to combine 66.0 grams of Precis® 787 ketene dimer (available from Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware; Precis is a registered trademark of Hercules Incorporated), 1.5g of QAC, and 232.5 grams of deionized (DI) water. The mixture was stirred, and then passed through a Microfluidics Corporation Model M110 Series impingement mixer (Microfluidics Corp.) with its pressure set at 5000 PSL. The emulsion was collected, and a second pass was made. The second pass product was collected in a clean jar, a stir bar was added, the jar was capped, and then cooled in a 5 to 15° C water bath.

15

Example 4

Three grams of QAC were dispersed in 465g of DI water for 5 minutes using a Tekmar Ultra-turax SD45 rotor-stator high shear mixer (Tekmar Company, Cincinnati, Ohio) at a power setting of 50. The resulting materials was then given three passes through the impingement mixer at 5000 psi. As in Example 3, 66.0 g of Precis were combined with 234.0 g of QAC in DI water gel, stirred using the high shear mixer at a power setting of 50, then given two passes through the impingement mixer at 5000 psi and cooled in a 5 to 15° C water bath.

25

Example 5.

Four (4.0) grams of QAC was dispersed in 400g of DI water for 5 minutes using the high shear mixer at a power setting of 50, then given three passes through the impingement mixer at 5000 psi to create a gel. A 44% emulsion of Precis ketene dimer

30

09522032-030900

105
104
2

was made by combining 176.0 grams of Precis 787 ketene dimer with 224.0 grams of DI water in a wide mouth jar; the pre-mix was sheared in a high shear mixer for 5 minutes at a power setting of 50, the resulting material was quickly poured into the feed chamber of the impingement mixer, and, with mechanical stirring set at about 250 RPM, the premix was passed twice through the impingement mixer set at 5000 psi. Next, 150.0 g of the QAC gel was combined with 150.0 g of the Precis ketene dimer 44% emulsion and stirred for 5 minutes using the high shear mixer at a power setting of 50.

The following table provides testing results for the sample emulsions using TAPPI standard Method T560:

Table 6: Surface Sizing of Example 3 through Example 5 Size Emulsions (formulation weight in grams)

Designation		(MF gal)	(Pre-shear) (MF gal)
Example	3	4	5
Precis 787	66.00	66.00	66.00
QAC	1.50	1.50	1.50
DI Water	232.50	232.50	232.50
Total	300.0	300.0	300.0
Tekmar Shearing cond.	2 min.@ 50	2 min.@ 50	2 min.@ 50
Microfluidizer shearing	2X @ 5kpsi	2X @ 5kpsi	
Tekmar Gel Shearing		5 min.@ 50	5 min.@ 50
Microfluidizer Gel Shear		3X @ 5kpsi	3X @ 5kpsi
Calc. % Actives	22.00	22.00	22.00
IRAQ % Actives	NA	14.9	NA
pH	2.42	2.60	2.75
@temp	20.7	21.0	26.80
Particle size	0.75	0.97	Failed
Particle size Sonicated	0.70	0.63	Failed
Zeta Potential	-58.3	-57.9	Failed
Brookfield Visc.	Failed	119.3	Failed
	"Failed" means emulsion broke prior to testing.		

Drainage Aids in Paper Manufacture: the following examples demonstrate the effectiveness of derivatized microfibrillar cellulose as a drainage-improvement aid.

09522032-030 00

34

Drainage measurements were performed on a Canadian Standard Freeness (CSF) tester, using a bleached kraft pulp consisting of 70% hardwood and 30% softwood. All freeness testing was performed in hard water having a pH of 7.95-8.05, alkalinity of 50 ppm (as calcium carbonate), and hardness of 100 ppm (as calcium carbonate) using TAPPI method T 227 om-92. A pulp consistency of 0.3% was used. Higher CSF values indicate better (faster) drainage.

The following results were obtained using microfibrillated quaternary amine cellulose (MFQAC), alone and in combination with microfibrillar carboxymethyl cellulose (MFCMC). The preparation of MFCMC is described in U.S. patent application serial number 09/248,246, filed February 10, 1999, the disclosure of which is hereby incorporated in its entirety by reference thereto. The MFQAC had a degree of substitution of about 0.09, while the MFCMC had a degree of substitution of about 0.17 charge group per anhydroglucose unit. All loadings are calculated as percent of additive (dry basis) relative to pulp.

15

Example 6

MFQAC alone.

	<u>% MFQAC</u>	<u>CSF</u>
	0.00	211
	0.05	264
	<u>% MFQAC</u>	<u>CSF</u>
	0.10	315
	0.20	388
	0.30	451
	0.40	491
	0.50	509

20

25

Example 7

MFQAC (0.2% loading) with Hercules Reten®1523H anionic polyacrylamide resin:

	<u>% Reten®1523H</u>	<u>CSF</u>
	0.000	464
	0.003	464
	0.006	503
	0.009	513
	0.012	526

30

35

09522032-030900

108
106

Example 8

MFQAC with MFCMC

	% MFQAC (based on pulp)	CSF VALUES	
		0% MFCMC	0.05% MFCMC
5	0.00	211	N/A
	0.10	315	432
	0.20	388	518
	0.40	491	612

X

10 In addition to the examples provided above, QAC may be produced with a range of alternative cellulose sources, including Avical® pH-101NF (-90); Solka® Flocc (grade 300 FCC), which may be obtained from Fiber Sales & Development Corp., Urbana, Ohio; and Bleached CTMR (Chemical Thermomechanical Pulp) Fluff, which
15 may be obtained from SCA Graphic Sundsvall AB, Timra, Sweden.

The present invention has of necessity been discussed herein by reference to certain specific methods and materials. The enumeration of these methods and materials was merely illustrative, and in no way constitutes any limitation on the scope of the present invention. It is to be expected that those skilled in the art may discern
20 and practice variations of or alternatives to the specific teachings provided herein, without departing from the scope of the present invention.

09522032-030900

109
107

107

WHAT I/WE CLAIM IS:

1. A derivatized microfibrillar cellulose, derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

2. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 1, wherein said cellulose is obtained from at least one of chemical pulps, mechanical pulps, thermal mechanical pulps, chemical-thermal mechanical pulps, recycled fibers, newsprint, cotton, soybean hulls, pea hulls, corn hulls, flax, hemp, jute, ramie, kenaf, manila hemp, sisal hemp, bagasse, corn, wheat, bamboo, valonia, bacteria, algae, fungi, microcrystalline cellulose, vegetables, and fruits.

3. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 2, wherein said cellulose is obtained from at least one of purified, optionally bleached wood pulps produced from sulfite, kraft, or prehydrolyzed kraft pulping processes; purified cotton linters; fruits; and vegetables.

4. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 1, wherein said substituent comprises an amine.

5. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 4, wherein said substituent comprises a quaternary amine.

6. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 1, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel throughout the concentration range of between about 0.01 % and about 100% in water.

7. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 6, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel throughout the concentration range of between about 0.01 % and about 50 % in water.

8. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 1, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel at a concentration of less than about 1% in water.

9. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 8, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel at at least one point in the concentration range of from about 0.05 % up to about 0.99% in water.

09522032.0309 0

108

36

10. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 1, further comprising a solvent, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is substantially insoluble in said solvent.

5 11. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 10, wherein said solvent is water, alcohol, or oil.

12. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 11, wherein said solvent is water.

13. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 1, having a degree of substitution of less than about 0.5.

10 14. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 13, wherein said degree of substitution is less than about 0.35.

15. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 14, wherein said degree of substitution is less than about 0.2.

15 16. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 15, wherein said degree of substitution is less than about 0.18.

17. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 16, wherein said degree of substitution is less than about 1.15.

18. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 13, wherein said degree of substitution is between about 0.02 and about 0.5.

20 19. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 18, wherein said degree of substitution is between about 0.05 and about 0.2.

20. Microfibrillar 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose having a degree of substitution of between about 0.10 and about 0.20.

25 21. A comestible composition of matter comprising derivatized microfibrillar cellulose derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

22. The comestible composition of matter of claim 21, in the form of a low fat, reduced fat, or fat-free mayonnaise.

30 23. The comestible composition of matter of claim 22, in the form of a salad dressing.

24. The comestible composition of matter of claim 21, further comprising a pharmaceutically active ingredient.

09522032.0309 0

109

23

25. The comestible composition of claim 24, wherein said derivatized microfibrillar cellulose at least partially provides controlled, sustained, or delayed release of said pharmaceutically active ingredient.

5 26. A non-comestible composition of matter comprising derivatized microfibrillar cellulose derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

27. The non-comestible composition of matter of claim 26, in the form of a wound care product.

10 28. The non-comestible composition of matter of claim 27, wherein said wound care product is a wound dressing.

29. The non-comestible composition of matter of claim 27, wherein said wound care product is an ostomy ring.

15 30. The non-comestible composition of matter of claim 26, in the form of a skin care lotion or cream.

31. The non-comestible composition of matter of claim 26, in the form of a sunscreen lotion or cream.

32. The non-comestible composition of matter of claim 26, in the form of an oral care composition.

20 33. The non-comestible composition of matter of claim 32, wherein said oral care product is a toothpaste.

34. The non-comestible composition of matter of claim 26, in the form of a hair care composition.

25 35. The non-comestible composition of matter of claim 26, further comprising a fertilizer, herbicide, fungicide, or pesticide.

36. The non-comestible composition of matter of claim 35, wherein said derivatized microfibrillar cellulose at least partially provides controlled, sustained, or delayed release of said fertilizer, herbicide, or pesticide.

30 37. The non-comestible composition of matter of claim 26, in the form of a drilling fluid.

38. A paper composition comprising derivatized microfibrillar cellulose derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said

0 522032-030 00

112
770

27

derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

39. The paper composition of claim 38, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is microfibrillar 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose.

40. A method for producing derivatized microfibrillar cellulose, said method comprising at least one of the following:

- a) a derivatizing step of treating a microfibrillar cellulose to obtain a derivatized microfibrillar cellulose;
- 10 b) a microfibrillizing step of treating a derivatized non-microfibrillar cellulose to produce a derivatized microfibrillar cellulose; or,
- c) a step of microfibrillizing and derivatizing a non-microfibrillar cellulose substantially simultaneously,

wherein said derivatized microfibrillar cellulose is derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, yet further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

41. The method of claim 40, wherein said cellulose is obtained from at least one of chemical pulps, mechanical pulps, thermal mechanical pulps, chemical-thermal mechanical pulps, recycled fibers, newsprint, cotton, soybean hulls, pea hulls, corn hulls, flax, hemp, jute, ramie, kenaf, manila hemp, sisal hemp, bagasse, corn, wheat, bamboo, velonia, bacteria, algae, fungi, microcrystalline cellulose, vegetables, and fruits.

42. The method of claim 41, wherein said cellulose is obtained from at least one of purified, optionally bleached wood pulps produced from sulfite, kraft, or prehydrolyzed kraft pulping processes; purified cotton linters; fruits; and vegetables.

43. The method of claim 40, comprising the steps of:

- a) derivatizing cellulose with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride under alkaline conditions to produce 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose;
- 30 b) suspending the 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose in water to form a suspension; and

09522032-030900

c) homogenizing said suspension to produce microfibrillated 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose.

44. The method of claim 40, wherein said derivatizing step comprises contacting a non-microfibrillar cellulose with a swelling agent.

5 45. The method of claim 44, further wherein said contacting takes place under alkaline conditions.

46. The method of claim 44, wherein said swelling agent is an anionic reagent.

10 47. The method of claim 46, further wherein said alkaline conditions comprise contacting the cellulose with said anionic reagent in the presence of an alkaline reagent which is at least one of sodium hydroxide, an oxide or hydroxide of an alkali metal or alkaline earth metal, an alkali silicate, an alkali aluminate, an alkali carbonate, an amine, ammonium hydroxide, tetramethyl ammonium hydroxide, or combinations thereof.

15 48. The method of claim 40, wherein said derivatizing step takes place at high solids.

49. The method of claim 40, wherein said cationic charge comprises the presence of amine groups.

20 50. The method of claim 40, wherein said derivatizing step comprises derivatizing the cellulose with a quaternary amine reagent.

51. The method of claim 40, wherein said derivatized microfibrillar cellulose comprises quaternary amine cellulose.

25 52. The method of claim 40, wherein said microfibrillizing step comprises applying energy to said cellulose under conditions sufficient to produce microfibrillar cellulose.

53. The method of claim 52, further comprising enzyme-treating said non-microfibrillar cellulose prior to said microfibrillizing step

30 54. The method of claim 52, comprising applying at least one of homogenization, pumping, mixing, heat, steam explosion, pressurization-depressurization cycle, impact, grinding, ultrasound, microwave explosion, and milling to said non-microfibrillar cellulose.

Q 522032 - 30900

55. The method of claim 54, comprising passing said non-microfibrillar cellulose through a homogenizer under conditions sufficient to produce microfibrillar cellulose.

56. The method of claim 55, wherein said conditions comprise passing said
5 non-microfibrillar cellulose through a pressure differential of at least about 3,000 psi.

57. The method of claim 56, further comprising passing said non-microfibrillar cellulose through said homogenizer at least three times.

58. The method of claim 40, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel throughout a concentration range of from about 0.01 % to about
10 100% in water.

59. The method of claim 58, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel throughout a concentration range of between about 0.01 % and about 50 % in water.

60. The method of claim 40, wherein said derivatized microfibrillar
15 cellulose forms a gel at at least one point in the concentration range of from about 0.05 % to about 0.99% in water.

61. The method of claim 60, wherein said derivatized microfibrillar cellulose forms a gel at a concentration of about 0.9% in water.

62. The method of claim 40, wherein said derivatized microfibrillar
20 cellulose is substantially insoluble in the solvent of use.

63. The method of claim 62, wherein the solvent of use is water.

64. The method of claim 63, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is derivatized microfibrillar cellulose having a degree of substitution of less than about 0.5.

25 65. The method of claim 64, wherein said degree of substitution is less than about 0.35.

66. The method of claim 65, wherein said degree of substitution is less than about 0.2.

67. The method of claim 66, wherein said degree of substitution is less than
30 about 0.18.

68. The method of claim 67, wherein said degree of substitution is less than about 1.15.

X

69. The method of claim 64, wherein said derivatized microfibrillar cellulose has a degree of substitution of between about 0.02 and about 0.5.

70. The method of claim 69, wherein said degree of substitution is between about 0.05 and about 0.2.

5 71. The method of claim 43, wherein said 2-hydroxy-3-(trimethylammonium chloride) - propylcellulose has a degree of substitution of less than about 2.0.

72. The method of claim 71, wherein said degree of substitution is less than about 0.35.

10 73. The method of claim 72, wherein said degree of substitution is between about 0.02 and about 2.0.

74. The method of claim 73, wherein said degree of substitution is between about 0.1 and about 0.2.

75. Derivatized microfibrillar cellulose produced by the method of claim 40.

15 76. Derivatized microfibrillar cellulose produced by the method of claim 43.

77. The derivatized microfibrillar cellulose of claim 40, wherein said cationic charge comprises the presence of amine groups.

78. A method of modifying the rheological properties of a composition of matter, said method comprising the step of incorporating, into said composition of matter, derivatized microfibrillar cellulose that is derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

79. The method of claim 78, wherein said composition comprises a liquid.

80. The method of claim 79, wherein said liquid is water.

25 81. The method of claim 80, comprising using said derivatized microfibrillar cellulose in an amount effective to provide scale control and/or corrosion control.

82. The method of claim 78, wherein said rheological properties are at least one of viscosity, suspension stability, gel insensitivity to temperature, shear reversible gelation, yield stress, and liquid retention.

30 83. The method of claim 78, wherein said composition of matter is a food, pharmaceutical, nutraceutical, personal care, fiber, paper, paint, coating, or construction composition.

09522032.030900

[Handwritten signature]

84. The method of claim 83, wherein said composition of matter is an oral care product.

85. The method of claim 83, wherein said composition of matter is a cream or lotion for epidermal application.

5 86. The method of claim 85, wherein said composition of matter is moisturizing, night, anti-age, or sunscreen cream or lotion.

87. The method of claim 83, wherein said composition of matter is a food spread.

10 88. The method of claim 87, wherein said food spread is a reduced fat, low fat, or fat free food spread.

89. The method of claim 88, wherein said food spread is a reduced fat, low fat, or fat free mayonnaise.

90. The method of claim 83, wherein said composition of matter is a drilling fluid.

15 91. A method of improving the physical and/or mechanical properties of a coating composition by incorporating, into said coating composition, an effective amount of a derivatized microfibrillar cellulose derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

20 92. The method of claim 91, wherein said physical and/or mechanical properties include at least one of film forming, leveling, sag resistance, strength, durability, dispersion, flooding, floating, and spatter.

25 93. The method of claim 92, wherein said derivatized microfibrillar cellulose complexes, adsorbs, precipitates, or otherwise renders inactive dissolved detrimental substances.

30 94. A method of improving at least one of sizing, strength, scale control, drainage, dewatering, retention, clarification, formation, adsorbency, film formation, membrane formation, and polyelectrolyte complexation during paper manufacture, said method comprising the step of using a derivatized microfibrillar cellulose during said manufacture, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, yet further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

09522032-030900

95. The method of claim 94, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is used as a drainage aid and/or as a component of a sizing agent.

96. The method of claim 94, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose.

5 97. The method of claim 96, comprising using said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose in a papermaking machine to increase the rate of drainage and/or dewatering during paper manufacture.

98. The method of claim 97, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: colloidal silica; colloidal aluminum-modified silica; colloidal clay, derivatives of starch containing carboxylic acid functionality; derivatives of guar gum containing carboxylic acid functionality; natural gums or derivatized natural gums containing carboxylic acid functionality; polyacrylamides containing carboxylic acid functionality; and combinations thereof.

15 99. The method of claim 97, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: aluminum salts; hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts; complexes of hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts with organic or inorganic species; and combinations thereof.

20 100. The method of claim 97, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of: at least one polymer of ethylene oxide, ethylenimine, allylamine, or vinylamine; at least one copolymer or terpolymer of ethylene oxide, ethylenimine, allylamine, or vinylamine; and combinations thereof.

25 101. The method of claim 96, comprising using said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose in a papermaking machine for retention of organic and/or inorganic dispersed particles in a sheet of paper during its manufacture

102. The method of claim 101, wherein said dispersed particles comprise at least one of pulp fines, fillers, sizing agents, pigments, clays, detrimental organic particulate materials, detrimental inorganic particulate materials, and combinations thereof.

103. The method of claim 101, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of:

colloidal silica; colloidal aluminum-modified silica; colloidal clay, derivatives of starch containing carboxylic acid functionality; derivatives of guar gum containing carboxylic acid functionality; natural gums or derivatized natural gums containing carboxylic acid functionality; polyacrylamides containing carboxylic acid functionality; and combinations thereof.

104. The method of claim 101, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: aluminum salts; hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts; complexes of hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts with organic or inorganic species; and combinations thereof.

105. The method of claim 101, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of: at least one polymer of ethylene oxide, ethylenimine, allylamine, or vinylamine; at least one copolymer or terpolymer of ethylene oxide, ethylenimine, allylamine, or vinylamine; and combinations thereof.

106. The method of claim 96, comprising using said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose in a papermaking machine to improve the uniformity of formation of a sheet of paper during its manufacture.

107. The method of claim 106, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: colloidal silica; colloidal aluminum-modified silica; colloidal clay, derivatives of starch containing carboxylic acid functionality; derivatives of guar gum containing carboxylic acid functionality; derivatives of guar gum containing carboxylic acid functionality; natural gums or derivatized natural gums containing carboxylic acid functionality; polyacrylamides containing carboxylic acid functionality; and combinations thereof.

108. The method of claim 106, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: aluminum salts; hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts; complexes of hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts with organic or inorganic species; and combinations thereof.

109. The method of claim 106, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of: at least one polymer of ethylene oxide, ethylenimine, allylamine, or vinylamine; at least one

117

copolymer or terpolymer of ethylene oxide, ethyleneimine, allylamine, or vinylamine; and combinations thereof.

110. The method of claim 96, comprising using said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose in a papermaking machine to improve the strength of a sheet of paper produced on a paper machine.

111. The method of claim 110, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: colloidal silica; colloidal aluminum-modified silica; colloidal clay, derivatives of starch containing carboxylic acid functionality; derivatives of guar gum containing carboxylic acid functionality; natural gums or derivatized natural gums containing carboxylic acid functionality; polyacrylamides containing carboxylic acid functionality; and combinations thereof.

112. The method of claim 110, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of at least one of: aluminum salts; hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts; complexes of hydrolyzed or partially hydrolyzed aluminum salts with organic or inorganic species; and combinations thereof.

113. The method of claim 110, further wherein said microfibrillated quaternary amine functionalized cellulose is used in the presence of: at least one polymer of ethylene oxide, ethyleneimine, allylamine, or vinylamine; at least one copolymer or terpolymer of ethylene oxide, ethyleneimine, allylamine, or vinylamine; and combinations thereof.

114. A method for improving the stability of an emulsion, dispersion, or foam system, said method comprising the step of including, in the system, a derivatized microfibrillar cellulose derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, yet further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

115. The method of claim 114, wherein said system comprises an emulsion, further wherein said emulsion is produced by processing of an emulsion formulation.

116. The method of claim 115, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is added to said emulsion formulation prior to completion of processing of said emulsion formulation.

09522032-030900

117. The method of claim 115, wherein a non-microfibrillated derivatized cellulose is added to said emulsion formulation prior to completion of processing of said emulsion formulation and said emulsion formulation is processed under conditions sufficient to microfibrillate said non-microfibrillated derivatized cellulose, whereby
5 said derivatized microfibrillar cellulose is produced.

118. The method of claim 115, wherein a microfibrillated non-derivatized cellulose is added to said emulsion formulation prior to completion of processing of said emulsion formulation, and said emulsion formulation is further processed under conditions sufficient to derivatize said microfibrillated non-derivatized cellulose.

10 119. The method of claim 115, wherein a non-microfibrillated, non-derivatized cellulose is added to said emulsion formulation prior to completion of processing of said emulsion formulation, and said emulsion formulation is further processed under conditions sufficient to microfibrillate and derivatize said non-microfibrillated, non-derivatized cellulose.

15 120. The method of claim 114, wherein said system is a water-in-oil or oil-in-water emulsion.

121. The system produced by the method of claim 114.

122. A system comprising an emulsion, dispersion, or foam containing a derivatized microfibrillar cellulose, wherein said derivatized microfibrillar cellulose is
20 derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, yet further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

123. A polyelectrolyte complex comprising a derivatized microfibrillar cellulose comprising a substituent that provides cationic charge, yet further wherein
25 said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

124. A method for treating wastewater comprising the step of adding, to the wastewater, a sufficient amount of a derivatized microfibrillar cellulose derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, wherein said derivatized
30 microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.

125. The method of claim 124, wherein said wastewater contains at least one of anionic contaminants and color bodies.

124
119

5

STABILIZED MICROFIBRILLAR CELLULOSE

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A derivatized microfibrillar cellulose, derivatized to contain a substituent that provides cationic charge. A method for producing a derivatized microfibrillar cellulose to include a substituent that provides cationic charge, which may include derivatizing a microfibrillar cellulose to obtain a derivatized microfibrillar cellulose, microfibrillizing a derivatized non-microfibrillar cellulose to produce a derivatized microfibrillar cellulose, or microfibrillizing and derivatizing a non-microfibrillar cellulose substantially simultaneously. A method of modifying the rheological properties of a composition of matter using derivatized microfibrillar cellulose. Methods of improving coatings, paper manufacture, and the stability of emulsions, dispersions, and foams using a derivatized microfibrillar cellulose. Compositions that include derivatized microfibrillar cellulose, including paper compositions, comestible compositions, non-comestible spreadable compositions, and emulsions, dispersion, and foams.

A

09522032.030900

Docket No.
Cash et al 2**D** **larati n and Power of Attorney For Patent Applicati n**
English Language Declaration

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name,

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

Stabilized Microfibrillar Cellulose

the specification of which

(check one)

☒ Is attached hereto.☐ was filed on _____ as United States Application No. or PCT International
Application Number _____
and was amended on _____

(if applicable)

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose to the United States Patent and Trademark Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.58.

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, Section 119(a)-(d) or Section 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or Section 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s)

Priority Not Claimed

(Number)

(Country)

(Day/Month/Year Filed)

☐

(Number)

(Country)

(Day/Month/Year Filed)

☐

(Number)

(Country)

(Day/Month/Year Filed)

☐

09522032-030900

+22
120
8/17

121

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. Section 119(a) of any United States provisional application(s) listed below:

(Application Serial No.)	(Filing Date)
(Application Serial No.)	(Filing Date)
(Application Serial No.)	(Filing Date)

I hereby claim the benefit under 35 U. S. C. Section 120 of any United States application(s), or Section 365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject-matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of 35 U.S.C. Section 112, I acknowledge the duty to disclose to the United States Patent and Trademark Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, C. F. R., Section 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of this application:

(Application Serial No.)	(Filing Date)	(Status) (patented, pending, abandoned)
(Application Serial No.)	(Filing Date)	(Status) (patented, pending, abandoned)
(Application Serial No.)	(Filing Date)	(Status) (patented, pending, abandoned)

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

09522037-030900

124
122
P
17

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith. (list name and registration number)

Hercules Incorporated		Greenblum & Bernstein, PLC	
Hercules Plaza, 1313 N. Market Street, Wilmington, DE 19894-0001		1941 Roland Clark Place Reston, VA 22091, USA	
Boyd, Steven D. 31,000	Milkin, Margaret S. 38,969	Bernstein, Bruce H. 29,827	
Edwards, David 27,293	Morrison, Joyce L. 31,982	Greenblum, Neil F. 28,394	
Ross, Jeanne Mary Fobars 43,861		Greenblum, Neil F. 28,394	
O'Flynn O'Brien, Robert P. 35,629		Rowland, James L. 32,674	
Kuller, Mark D. 31,925	Steen, Martin F. 38,618	Turk, Arnold 33,894	
Wood, John L. 32,183			

Send Correspondence to: David Edwards
Hercules Incorporated
1313 North Market Street
Wilmington, DE 19894-0001

Direct Telephone Calls to: (name and telephone number)
David Edwards (302) 594-6974

Full name of sole or first inventor Mary Jean Cash
Signature of first inventor's signature <i>Mary Jean Cash</i>
Date 3/3/00
Residence USA
Citizenship US
Post Office Address 2837 Grubb Road
Wilmington, Delaware 19810

Full name of second inventor, if any Anita Ngai Chan
Signature of second inventor's signature <i>Anita Ngai Chan</i>
Date Mar. 3, 00
Residence USA
Citizenship US
Post Office Address 709 Ashford Road
Wilmington, Delaware 19803

00603 - 2805032 - 30900

425
123
X
H

0952032-030900

Full name of third inventor, if any Herbert Thompson Conner	
Third inventor's signature <i>Herbert Thompson Conner</i> HRC	Date 2/28/00
Residence USA	
Citizenship US	
Post Office Address 121 Gleason Drive	
Landenberg, Pennsylvania 19358	

Full name of fourth inventor, if any Patrick Joseph Cowan	
Fourth inventor's signature <i>Patrick Joseph Cowan</i>	Date 2/29/00
Residence USA	
Citizenship US	
Post Office Address 13 Bernard Boulevard	
Hockessin, Delaware 19707	

Full name of fifth inventor, if any Robert Alan Gelman	
Fifth inventor's signature <i>Robert Alan Gelman</i>	Date 3/3/00
Residence USA	
Citizenship US	
Post Office Address 507 Langwater Drive	
Newark, Delaware 19711	

Full name of sixth inventor, if any Kate Marritt Lusvardi	
Sixth inventor's signature <i>Kate Marritt Lusvardi</i>	Date 3/3/00
Residence USA	
Citizenship US	
Post Office Address 7 Cardinal Lane	
Chadds Ford, Pennsylvania 19317	

126
124
H

Full name of seventh inventor, if any Samuel Anthony Thompson	
Seventh inventor's signature <i>Samuel Anthony Thompson</i>	Date 2/29/00
Residence USA	
Citizenship US	
Post Office Address 113 Gleeds Avenue	
Wilmington, Delaware 19803	

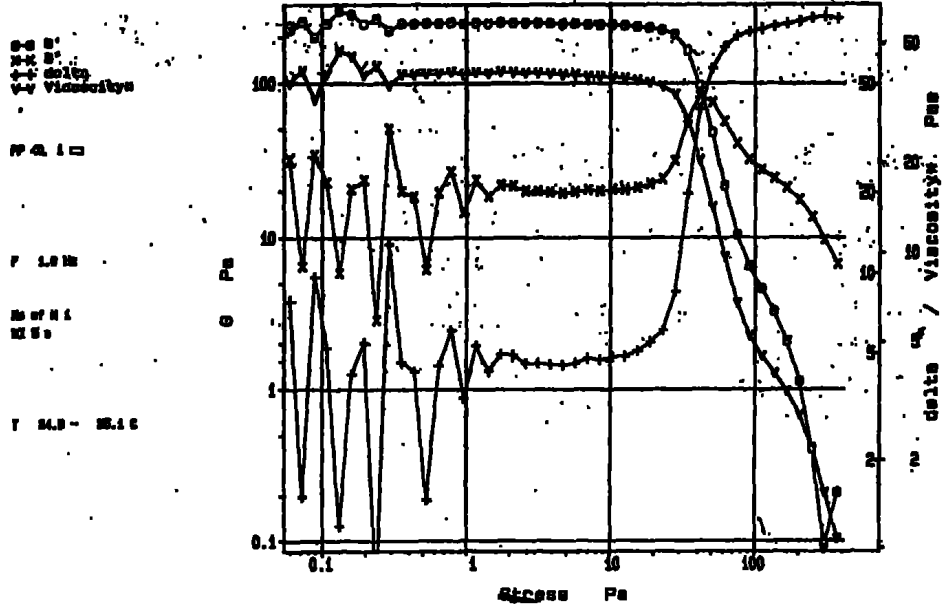
Full name of eighth inventor, if Frank Peine Tise	
Eighth inventor's signature <i>Frank Peine Tise</i>	Date 28-Feb-2000
Residence USA	
Citizenship US	
Post Office Address 5907 Stone Pine Road, The Pines	
Wilmington, Delaware 19808	

Full name of ninth inventor, if any	
Ninth inventor's signature	Date
Residence	
Citizenship	
Post Office Address	

Full name of tenth inventor, if any	
Tenth inventor's signature	Date
Residence	
Citizenship	
Post Office Address	

006030-030900

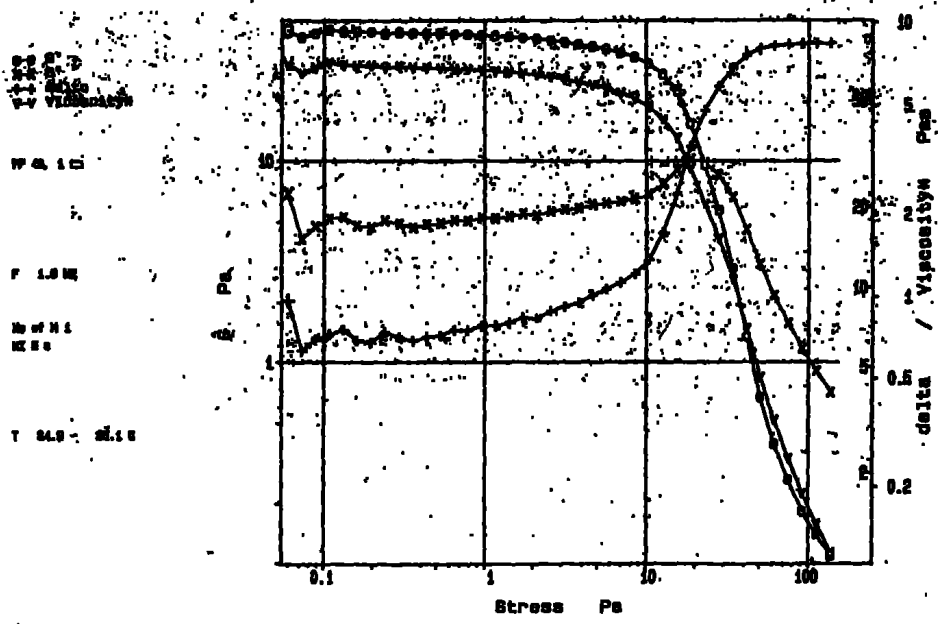
Figure 1 (1/4)



Handwritten mark resembling a stylized 'S' or 'Z'.

Handwritten mark resembling a stylized 'P' or 'B'.

Figure 2 (2/4)



FK

Figure 3 (3/4)

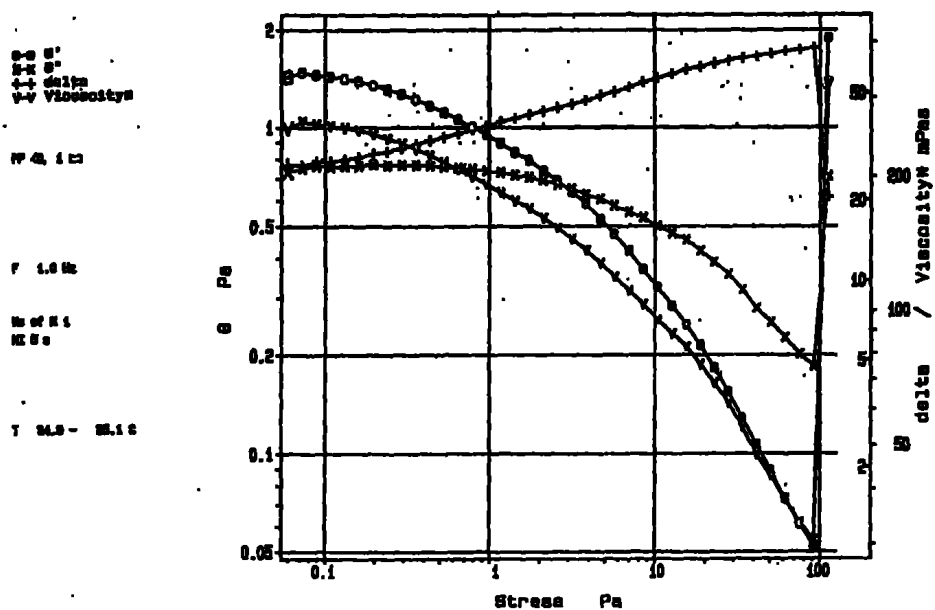
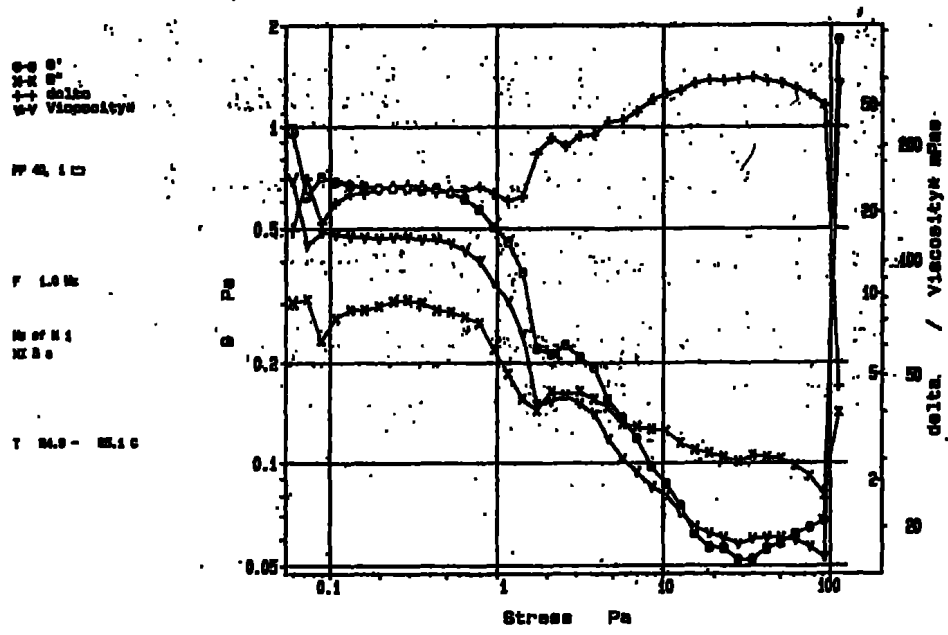


Figure 4 (4/4)



56

56

132
129

TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL CASTELLANO de la Solicitud de
Patente de los Estados Unidos No.09/522,032 relacionada con:

R

CELULOSA MICROFIBRILAR ESTABILIZADA

ANEXOS. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No.09/522,032 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente, Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

**DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE
AMÉRICA**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Febrero 20, 2001

ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE
ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS
DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE
PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS
REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE
PRESENTACIÓN BAJO LA NORMA 35USC 111.

NUMERO DE SOLICITUD: 09/522,032
FECHA DE PRESENTACION: Marzo 09, 2000

Por autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
P.Swain (Firmado)
P. SWAIN
Funcionario de Certificaciones

SELLO ADHERIDO

CELULOSA MICROFIBRILAR ESTABILIZADA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con una celulosa microfibrilar estabilizada. Más específicamente, la presente invención se relaciona con

celulosa microfibrilar que se estabiliza electrostáticamente mediante grupos catiónicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polisacáridos se encuentran a menudo en la naturaleza en formas con morfología fibrosa. Los polisacáridos que no se hallan en la naturaleza en forma fibrosa pueden transformarse frecuentemente en morfologías fibrosas con el empleo de técnicas de hilado de fibras. Si la morfología fibrosa es de origen natural o artificial, con frecuencia el polisacárido estará presente en una forma tal que las fibras puedan reducirse a sub-morfologías fibrilares y microfibrilares mediante la aplicación de energía.

Las celulosa fibrilar y microfibrilar obtenidas de esta manera se han considerado para empleo en aplicaciones, incluyendo el uso como aditivos a sistemas de base acuosa con el fin de afectar propiedades reológicas, tales como la viscosidad. El nivel de uso de estos materiales en sistemas acuosos es a menudo del orden de aproximadamente el 2% en peso, por debajo del cual estos materiales tienen una tendencia a ocupar escasamente volumen y a exhibir notorias no homogeneidades en la distribución.

La celulosa microfibrilada y su fabricación se discuten en las Patentes US Nos. 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 revelaciones se incorporan aquí a modo de referencia a las mismas. Estos documentos, en parte, pretenden describir celulosa microfibrilada en suspensiones homogéneas, estables, caracterizadas como útiles en productos de uso final incluyendo alimentos, cosméticos, productos farmacéuticos, pinturas y lodos de perforación.

Las nanofibrilas de celulosa se caracterizan en WO 98/02486 (PCT/FR97/01290), WO 98/02487 (PCT/FR97/01291) y WO 98/02499 (PCT/FR97/01297) cuyas divulgaciones se incorporan aquí a modo de referencia. Las nanofibrilas se caracterizan por tener diámetros en el rango de alrededor de 2 a alrededor de 10 nanómetros.

La EP 845495 discute un particulado catiónico de celulosa que se caracteriza como insoluble, de carga positiva y de uso en el tratamiento de aguas, específicamente para tratar agua en una planta de fabricación de papel. En la fabricación de papel se afirma que este particulado catiónico elimina la basura aniónica del agua. Las partículas se obtienen por molido, el cual se establece para reducir uniformemente el tamaño de la partícula de manera que las partículas sean típicamente redondas como

86

se describe por una relación longitud/diámetro de aproximadamente 1. El tamaño de la partícula se fija en 0.001 mm (es decir, 1 μ m) y, preferiblemente, 0.01 mm (10 μ m).

La EP 859011 ("EP '011") se dirige a un proceso para obtener microfibrilas de celulosa catiónica o sus derivados solubles. El proceso se describe incluyendo elaborar un derivado de celulosa catiónica y procesar el derivado a través de un homogenizador de alta presión para formar geles transparentes. El producto puede deshidratarse e hidratarse. Se han divulgado mediciones de viscosidad en el producto en una concentración del 2% en agua. EP '011 indica que el grado de sustitución ("DS", grado de sustitución) de la celulosa puede variar desde 0.1 a 0.7, con un DS entre 0.2 y 0.3 y 0.5 y 0.6, y 0.5 y 0.6 caracterizado por representar grados crecientes de preferencia. Ejemplos muestran que celulosa con un DS que varía desde un rango bajo de 0.24 hasta 0.72. Se comunica que ocurre gelación por encima de una concentración de microfibrilas de 10 g/L, o por encima del 1%, en agua. EP '011 define la gelación como el fenómeno que ocurre cuando $G' > G''$, donde G' es el módulo de almacenamiento dinámico y G'' es el módulo de pérdida dinámico.

H. Yokata, J. Polymer Sci., Part C: Polymer Letters, 24:423-425 (1986) informan que la quitosana microfibrilada forma hojas uniplanares, orientadas al momento del secamiento. Este artículo menciona que a un nivel de 4% de quitosana en agua, se forma un gel que tiene una viscosidad de 26,000 cps (Brookfield, 20°C, rotor #7, 10 rpm). La quitosana microfibrilada se elabora por homogeneización de hojuelas de quitosana comercial en un homogenizador de Gaulin. La quitosana comercial se deacetila utilizando hidróxido de sodio.

La JP 59 [1984]-84938 discute un método para producir una suspensión de quitosana. Quitosana comercial separada y purificada de cangrejos y langostas se pulveriza en pedazos que tengan una longitud máxima de aproximadamente 1-2 mm. Enseguida los pedazos se suspenden en agua con hasta un 15% de quitosana, y se corren en múltiples pasadas por un homogenizador de alta presión a entre 3,000 y 8,000 psi.

Sería deseable obtener celulosa microfibrilar capaz de formar una gel con concentraciones de 1% o menos, brindando así economía y facilidad de formulación, suministrando al mismo tiempo un comportamiento reológico necesario y homogeneidad de distribución.

Adicionalmente, existe una necesidad permanente en la industria para mejorar la estabilidad de las emulsiones comerciales, tales como las emulsiones de encolado de papel. En la actualidad, un método para

estabilizar dichas emulsiones consiste en la adición de materiales cargados, tales como almidones catiónicos, los cuales pueden agregarse en cantidades equivalentes a 10-20% en peso del componente de encolado. La interacción con componentes aniónicos, tales como sulfonatos, puede mejorar también la estabilidad. Sin embargo, la falla de la emulsión persiste aún en dichas emulsiones, bien sea por separación debida a la acción de la densidad, también conocida como afloramiento, o bien por gelación. Por consiguiente, sería deseable desarrollar un material que pudiera agregarse a emulsiones para proporcionarles una estabilidad a largo plazo.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a una celulosa microfibrilar derivada que se deriva para incluir un sustituyente que proporciona carga catiónica y sea capaz de formar un gel en agua en una concentración menor que 1%. La celulosa usada para preparar la celulosa microfibrilar derivada puede obtenerse de cualquier fuente apropiada, incluyendo pero sin limitación pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas termo mecánicas, pulpas químicas termo mecánicas, fibras recicladas, papel periódico, algodón, vainas de soya, vainas de frijol, farfollas de maíz, lino, cáñamo, yute, kenaf, cáñamo de manila, cáñamo de sisal, bagazo, maíz, trigo, bambú, velonia, bacteria, algas, hongos, celulosa microcristalina, vegetales y frutas. La celulosa se obtiene preferiblemente de pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas, producidas a partir de procesos de formación de pulpa al sulfito, al sulfato o al sulfato hidrolizado previamente; borra de algodón purificada; frutas; o vegetales.

El sustituyente que proporciona la carga catiónica a la celulosa microfibrilar derivada puede ser, o incluir, amina. Se prefiere en especial una amina cuaternaria.

La celulosa microfibrilar derivada puede formar un gel en agua en todo un rango de concentración de entre alrededor de 0.01% y alrededor de 100%, o en todo el rango de concentración de entre alrededor de 0.01% y alrededor de 50%, en agua. Más aún, la celulosa microfibrilar derivada puede formar un gel en una concentración de menos de alrededor de 1% en agua y, preferiblemente, forma un gel en por 1 menos un punto en el rango de concentración de desde alrededor de 0.05% hasta alrededor de 0.99% en agua.

La celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede incluir un solvente en el cual la celulosa microfibrilar derivada es

sustancialmente insoluble. Solventes apropiados incluyen agua, alcohol o aceite, prefiriendo el agua.

La celulosa microfibrilar derivada puede tener un grado de sustitución de menos de alrededor de 0.5, o de menos de alrededor de 0.35, o de menos de alrededor de 0.2, o de menos de alrededor de 0.18, o de menos de alrededor de 1.15. Preferiblemente el grado de sustitución se encuentra entre alrededor de 0.02 y alrededor de 0.5 y, más preferiblemente, entre alrededor de 0.05 y alrededor de 0.2.

Una modalidad particularmente preferida de la presente invención es 2-hidroxi-3-(trimetilamonio cloruro)-propilcelulosa microfibrilar con un grado de sustitución de menos de alrededor de 2.0, preferiblemente de menos de alrededor de 0.35, más preferiblemente de entre alrededor de 0.02 y alrededor de 0.20 y, muy preferiblemente, entre alrededor de 0.1 y alrededor de 0.2.

La celulosa microfibrilar derivada puede formar parte de una composición comestible de materia, incluyendo pero sin limitación una mayonesa baja en grasa, con contenido reducido de grasa o libre de grasa, o un aderezo para ensalada. Cuando forma parte de una composición comestible de materia, la celulosa microfibrilar derivada puede incluir un ingrediente de acción farmacéutica y puede proveer parcialmente la liberación controlada, sostenida o retrasada del ingrediente de acción farmacéutica.

Alternativamente, la celulosa microfibrilar derivada puede formar parte de una composición no comestible de materia tal como, a manera de ejemplo no limitante, un producto para cuidado de una herida. Productos apropiados para cuidado de heridas incluyen, sin limitación, apósitos de heridas y anillos de ostomía. En otra modalidad, la composición no comestible de materia puede ser una loción o crema para el cuidado de la piel, una loción o crema de filtro solar, o una composición para higiene oral, tal como una pasta dental.

Igualmente la composición no comestible de materia puede ser o incluir una composición agrícola, tal como un fertilizante, herbicida, fungicida o plaguicida. La celulosa microfibrilar derivada puede proveer al menos parcialmente la liberación controlada, sostenida o retrasada del fertilizante, herbicida, o plaguicida.

En una modalidad alternativa, la composición no comestible de materia puede ser un lodo de perforación.

En otra modalidad, la presente invención se dirige a una composición para papel que contiene la celulosa microfibrilar derivada descrita aquí.

Igualmente la presente invención incluye un método para producir la celulosa microfibrilar derivada descrita aquí, el cual comprende por lo menos uno de los siguientes pasos:

- (a) un paso de derivación en el tratamiento de una celulosa microfibrilar para obtener una celulosa microfibrilar derivada;
- (b) un paso de microfibrilación en el tratamiento de una celulosa no-microfibrilar derivada para producir una celulosa microfibrilar derivada; o,
- (c) microfibrilación y derivación de una celulosa no-microfibrilar en forma sustancialmente simultánea.

En el método indicado, la celulosa microfibrilar derivada se deriva para incluir un sustituyente tal que contenga carga catiónica, como por ejemplo mediante la presencia de grupos amina. Preferiblemente el paso de derivación comprende una celulosa con un reactivo de amina cuaternaria, de modo que la celulosa microfibrilar derivada incluya celulosa funcionalizada con amina cuaternaria.

El paso de derivación del método mencionado puede incluir poner en contacto una celulosa no microfibrilar con un agente de hinchado. Este contacto puede darse bajo condiciones alcalinas, y el agente de hinchado puede ser un reactivo aniónico. Más aún, las condiciones alcalinas pueden incluir contactar la celulosa con el reactivo aniónico en presencia de un reactivo alcalino con por lo menos uno de hidróxido de sodio, un óxido o hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, un silicato alcalino, un aluminato alcalino, un carbonato alcalino, una amina, hidróxido de amonio, hidróxido de tetra metil amonio, o sus combinaciones. El paso de derivación puede tener también lugar con sólidos altos.

En un método preferido, la celulosa microfibrilar derivada se obtiene:

- (a) derivando la celulosa con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio bajo condiciones alcalinas para producir 2-hidroxi-3-(trimetilamonio cloruro)-propilcelulosa;
- (b) suspendiendo la 2-hidroxi-3-(trimetilamonio cloruro)-propilcelulosa en agua para formar una suspensión; y
- (c) homogeneizando la suspensión para producir 2-hidroxi-3-(trimetilamonio cloruro)-propilcelulosa microfibrilada.

El paso de microfibrilización del método ya mencionado puede incluir aplicarle energía a la celulosa bajo condiciones suficientes para producir celulosa microfibrilar, y la celulosa puede tratarse con enzima antes de microfibrilarla. Puede emplearse cualquier enfoque apropiado para aplicar energía suficiente a la celulosa para obtener celulosa microfibrilar, incluyendo sin limitación uno o más de homogeneización, bombeo, mezclado, calor, explosión de vapor, ciclo de presurización y despresurización, impacto, triturado, ultrasonido, explosión de microonda y molido. Se prefiere el uso de un homogenizador, y las condiciones preferidas de homogeneización incluyen pasar la celulosa no-microfibrilar a través de un diferencial de presión de por lo menos alrededor de 3,000 psi y, más preferiblemente, pasar la celulosa no-microfibrilar a través del homogenizador tres veces como mínimo.

Preferiblemente, la celulosa microfibrilar derivada obtenida mediante los métodos ya indicados forma un gel en todo un rango de concentración de desde alrededor de 0.01% a alrededor de 100% en agua y, más preferiblemente, en todo un rango de concentración de entre alrededor de 0.01% y alrededor de 50% en agua. Alternativamente, la celulosa microfibrilar derivada debería formar un gel en por lo menos un punto en el rango de concentración de desde alrededor de 0.05% a alrededor de 0.99% en agua. En una modalidad particularmente preferida, la celulosa microfibrilar derivada forma un gel en una concentración de alrededor de 0.9% en agua.

La presente invención se extiende a celulosa microfibrilar derivada producida por el método definido anteriormente, inclusive las variaciones descritas del método.

En aún otra modalidad, la presente invención incluye un método de modificar las propiedades reológicas de una composición de materia incorporando la celulosa microfibrilar derivada en la composición de materia, la cual puede ser un líquido, tal como agua. La celulosa microfibrilar derivada puede emplearse en una cantidad que sea efectiva para proporcionar control de escala y/o control de corrosión. Alternativamente, la celulosa microfibrilar derivada puede utilizarse para modificar una o más de la viscosidad, estabilidad de la suspensión, insensibilidad del gel a la temperatura, gelación reversible de corte, esfuerzo de cedencia, y retención de líquido de la composición de materia. Las composiciones cuyas propiedades reológicas pueden modificarse en esta forma incluyen alimentos, productos farmacéuticos, productos neutracéuticos, productos para la higiene personal, fibras, papeles, pinturas, recubrimientos y composiciones para construcción. Más específicamente, composiciones posibles incluyen productos de higiene oral; cremas y lociones para aplicación epidérmica, incluyendo

humectación, para la noche, anti edad, o cremas de filtro solar o lociones; alimentos para untar incluyendo alimentos para untar con contenido reducido de grasa, bajos en grasa o libres de grasa (por ejemplo, mayonesa); y fluidos para perforación.

Alternativamente, la celulosa microfibrilar derivada puede incorporarse en una composición de recubrimiento con el fin de mejorar sus propiedades físicas y/o mecánicas. Esas propiedades pueden incluir una o más de formación de película, nivelación, resistencia al corrimiento, fuerza, durabilidad, dispersión, inundación, flotación y salpicadura.

La celulosa microfibrilar derivada puede incorporarse además en la fabricación de papel y productos de papel con el fin de mejorar por lo menos uno de encolado, resistencia, control de escala, drenado, eliminación de agua, retención, clarificación, formación, absorbancia, formación de película, formación de membrana y complexación de polielectrolito durante la fabricación. Para uso en este método se prefiere particularmente celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria.

En una modalidad de este método, la celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria puede usarse para incrementar la velocidad de drenado y/o eliminación de agua durante la fabricación de papel. En otra modalidad, la celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria puede emplearse para retención de partículas orgánicas y/o inorgánicas dispersadas en una hoja de papel durante su fabricación. Partículas dispersadas representativas que pueden retenerse de esta forma incluyen finos de pulpa, rellenos, agentes encolantes, pigmentos, arcillas, materiales particulados orgánicos dafinos, materiales particulados inorgánicos dafinos, y combinaciones de los mismos. En todavía otra modalidad, la celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria puede utilizarse en una máquina de papel para mejorar la uniformidad de formación de una hoja de papel durante su fabricación. Adicionalmente, la celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria puede usarse en una máquina de papel para mejorar la resistencia de una hoja de papel producida en una máquina de papel.

En cada una de las modalidades descritas en el párrafo anterior, la celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria puede utilizarse en presencia de uno o más de los siguientes: sílice coloidal; sílice coloidal modificado con aluminio; arcilla coloidal, derivados de almidón que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; derivados de goma de guar que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; gomas naturales o gomas naturales derivadas que contienen funcionalidad de

ácido carboxílico; poliacrilamidas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; y combinaciones de los mismos.

La celulosa microfibrilar derivada puede usarse además en un método para mejorar la estabilidad de una emulsión, dispersión, sistema de espuma, mediante la inclusión de la celulosa microfibrilar derivada en el sistema. Donde el sistema que se está tratando es una emulsión, la emulsión puede producirse procesando una formulación de emulsión, caso en el cual la celulosa microfibrilar derivada puede agregarse a la formulación de emulsión antes de concluir el procesamiento de la formulación de emulsión. En una variación, una celulosa derivada no microfibrilada se agrega a la formulación de emulsión antes de la conclusión del procesamiento, y a renglón seguido se procesa la formulación de emulsión bajo condiciones suficientes para microfibrilar la celulosa derivada no microfibrilada. En otra variación, una celulosa microfibrilada no derivada se añade a la formulación de emulsión antes de concluir el procesamiento, y seguidamente se procesa la formulación de emulsión bajo condiciones suficientes para derivar la celulosa microfibrilada no derivada. En todavía una tercera variación, una celulosa no microfibrilada, no derivada se agrega a la formulación de emulsión antes de la conclusión del procesamiento, y la formulación de emulsión se procesa adicionalmente bajo condiciones suficientes para microfibrilar y derivar la celulosa no microfibrilada, no derivada.

Sistemas de emulsión que pueden tratarse de esta manera incluyen emulsiones de agua en aceite y de aceite en agua. La presente invención abarca el sistema producido por el método ya descrito. En aún otra modalidad, la presente invención se extiende a un sistema que comprende una emulsión, dispersión o espuma que contiene una celulosa microfibrilar derivada.

En otra modalidad, la presente invención incluye un complejo de polielectrolito que contiene la celulosa microfibrilar derivada.

La celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede usarse también en un método para tratar agua residual, que incluye el paso de agregarle al agua residual una cantidad de la celulosa microfibrilar derivada suficiente para tratar el agua residual. Los materiales que se están tratando por este método en el agua residual pueden incluir, únicamente a modo de ejemplo no limitante, contaminantes aniónicos y cuerpos de color.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra los espectros mecánicos dinámicos de la Muestra 1 de la Tabla 4.

La Figura 2 muestra los espectros mecánicos dinámicos de la Muestra 2 de la Tabla 4.

La Figura 3 muestra los espectros mecánicos dinámicos de la Muestra 3 de la Tabla 4.

La Figura 4 muestra los espectros mecánicos dinámicos de la Muestra 4 de la Tabla 4.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención comprende celulosa microfibrilar estabilizada. Fuentes de celulosa para uso en esta invención incluyen l siguiente: (a) fibras de madera, tales como las de pulpas químicas, pulpas termo mecánicas, pulpas químicas termo mecánicas, fibras recicladas, papel periódico; (b) fibras de semillas, tales como las de algodón; (c) fibra de vainas de semillas, tales como las de vainas de soya, vainas de fríjol, farfollas de maíz; (d) fibras bastas, tales como las de lino, cáñamo, yute, ramio, kenaf; (e) fibras de hojas, tales como las de cáñamo de manila, cáñamo de sisal; (f) fibras de tallos o paja, tales como las de bagazo, maíz, trigo; (g) fibras de pasto, tales como las de bambú; (h) fibras de celulosa de algas, tales como velonia; (i) bacterias u hongos; y (j) células parenquimales, tales como las de vegetales y frutas, y en particular remolachas, y frutas cítricas tales como limones, limas, naranjas, toronjas. También pueden emplearse formas microcristalinas de estos materiales de celulosa. La celulosa puede emplearse en su estado actual, o puede hacerse uso de hilado para generar o mejorar la estructura fibrosa. Fuentes preferidas de celulosa son (1) pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas, producidas a partir de procesos de pulpeo al sulfito, kraft (sulfato) o kraft prehidrolizados; (2) borra de algodón purificada; y (3) frutas y vegetales, en particular remolachas y frutas cítricas. La fuente de celulosa no es limitante, y puede usarse cualquier fuente, incluyendo celulosa sintética y 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 secundaria estratificada dentro de la cual se encuentran dispuestas macrofibrilas. Las macrofibrilas comprenden múltiples microfibrilas las cuales incluyen, a su vez, moléculas de celulosa dispuestas en regiones cristalinas y amorfas. Las microfibrilas de celulosa varían en un diámetro desde alrededor de 5 a alrededor de 100 nanómetros para diferentes especies de planta, y se

sitúan muy típicamente en el rango de desde alrededor de 25 a alrededor de 35 nanómetros de diámetro. Las microfibrilas se encuentran presentes en haces que corren paralelos dentro de una matriz de hemicelulosas amorfas (específicamente xiloglucanas). Las microfibrilas se hallan separadas en una distancia aproximada de 3-4 nm con el espacio ocupado por los compuestos de matriz enumerados anteriormente. El arreglo específico y la posición de los materiales de matriz y la forma en que interactúan con las microfibrilas de celulosa no se conocen aún completamente. Más antecedentes acerca de la estructura, funciones y biogénesis de la celulosa nativa pueden encontrarse en Haigler, C.H., Química Celular y sus Aplicaciones, Nevell, páginas 30-83 (1985), cuya totalidad se incorpora aquí a modo de referencia.

Para efectos de la presente invención las microfibrilas se refieren a sub-estructuras de diámetro pequeño, elevada relación longitud a diámetro, las cuales son comparables en dimensiones a las de las microfibrilas celulosa presentes en la naturaleza. A manera de ejemplo no limitante, las microfibrilas de celulosa pueden tener diámetros en el rango de alrededor de 5 a alrededor de 100 nanómetros, combinadas con longitudes que proporcionan elevadas relaciones de aspecto, tales como superiores a 100, superiores a 500, o superiores a 1,000. Aunque la presente especificación y reivindicaciones se refieren a microfibrilas y microfibrilación, la órbita de la presente invención incluye también nanofibrilas, y la modificación de reología, estabilización, y otras propiedades que pueden obtenerse con microfibrilas mediante la puesta en práctica de la presente invención es posibles lograrlas también usando nanofibrilas, bien sea solas o en combinación con microfibrilas.

La celulosa microfibrilar derivada de la presente invención se caracteriza por estar en forma microfibrilar, y por la presencia de sustituyentes catiónicos que proveen funcionalidad electroestática. La cantidad de sustituyente presente cuantificarse por el grado de sustitución, o DS. El grado de sustitución, el cual variará con el peso molecular de la celulosa, es el número medio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de anhidroglucosa, mientras que la sustitución molar es el número medio de grupos sustituyentes añadidos por unidad de anhidroglucosa. El DS determina la solubilidad de la celulosa derivada, y puede ajustarse fácilmente para obtener una celulosa derivada que sea sustancialmente insoluble en el ambiente de uso, acuoso o no acuoso. Aunque frecuentemente el ambiente de uso será acuoso, la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención tiene utilidad en aplicaciones con otros solventes o vehículos líquidos, tales como pinturas, recubrimiento, lacas, alimentos ricos en aceite, tintas (incluyendo pero sin limitación a tintas para chorro de tinta), y emulsiones de agua en aceite.

Para obtener la celulosa microfibrilar derivada puede usarse cualquier método apropiado. En particular, los pasos de microfibrilación y derivación para impartirle funcionalidad electrostática a la celulosa pueden llevarse a cabo en forma separada o combinados para llegar al resultado final. Por consiguiente, un material inicial de celulosa n microfibrilar puede derivarse con grupos catiónicos y microfibrilarse a continuación, o puede primero microfibrilarse y, a renglón seguido, derivarse. Alternativamente, si el material inicial es celulosa microfibrilar, sólo sería necesario el paso de derivación, mientras que si el material inicial es una celulosa que ya se ha derivado adecuadamente con grupos catiónicos, únicamente se requiere la microfibrilación.

El grado de sustitución de la celulosa debería ser lo suficientemente bajo de manera que la celulosa microfibrilar derivada sea sustancialmente insoluble en el solvente o vehículo que se halla presente en el ambiente previsto de uso. En muchas aplicaciones el solvente vehículo será agua, y en dichas aplicaciones el grado de sustitución debería ser tal que la celulosa microfibrilar derivada sea sustancialmente insoluble en agua. Sin embargo, en otras aplicaciones puede emplearse un solvente polar o vehículo (tal como un alcohol) que tenga características diferentes de solubilidad, o un solvente no polar o vehículo (tal como un aceite), y en tales casos el grado de sustitución debería ajustarse para obtener una celulosa microfibrilar derivada que sea sustancialmente insoluble en el solvente o vehículo utilizado en las aplicaciones de interés, el cual, para fines de conveniencia, se denominará en adelante el "solvente de uso". Funcionalmente, la celulosa microfibrilar derivada debería ser lo suficientemente insoluble en el ambiente de uso para brindar las propiedades deseadas de la aplicación prevista.

La presencia de material sustancialmente insoluble puede confirmarse mediante observación de una suspensión del 1-5% del material en cuestión en el solvente o vehículo de uso bajo un microscopio de luz con amplificación suficiente para ver material insoluble. Puede hacerse una determinación del tamaño preparando una suspensión del material bajo consideración a aproximadamente 0.1-0.01% en un no solvente líquido que sea efectivo en dispersar microfibrilas. Esta suspensión se seca entonces sobre una retícula de un microscopio electrónico de transmisión (TEM); la muestra se recubre para protegerla de daño ocasionado por el haz de electrones, y se examina con suficiente amplificación y foco para observar la estructura en el rango de 1-1000 nanómetros. Si se encuentran presentes elementos microfibrilares éstos pueden detectarse bajo estas condiciones, y la combinación de insolubilidad bajo el microscopio de luz y la estructura microfibrilar bajo

el TEM indicarán la presencia de material microfibrilar sustancialmente insoluble.

Para efectos de sencillez, a menos que se indique específicamente lo contrario el término "sustituyentes" se empleará aquí para significar especies químicas que proporcionan funcionalidad electrostática a la celulosa a través de carga catiónica. Además, "electrostática" significa carga catiónica. "Derivación" se refiere no sólo a reacciones químicas que tienen como resultado enlaces covalentes, sino también a cualquier proceso mediante el cual los sustituyentes se asocian suficientemente con la celulosa para proporcionar las ventajas reológicas y demás de la presente invención, y pueden incluir, por ejemplo, adsorción. No obstante, "derivada" no incluye la presencia mínima, de ocurrencia natural, de grupos que sólo proporcionarían la funcionalidad electrostática requerida por la presente invención en concentraciones mayores que las halladas en la naturaleza.

La secuencia de pasos usados para llegar a la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención no son críticos. En consecuencia, el material inicial utilizado para elaborar la celulosa microfibrilar derivada puede estar en forma microfibrilar o no microfibrilar. Análogamente, el material inicial puede estar ya derivado con sustituyentes electrónicos, o no. Si el material inicial es no microfibrilar, pueden situarse sustituyentes en la celulosa, seguidos por microfibrilación, o la microfibrilación puede llevarse a cabo primero, seguida por la posición de los sustituyentes en las monofibrilas resultantes. Es también aceptable procesar la celulosa en fibrilas, poner los sustituyentes en las fibrilas y, a continuación, procesar las fibrilas en microfibrilas. Igualmente, puede procesarse en forma microfibrilar cualquier forma no microfibrilar de celulosa, que contenga ya dichos sustituyentes. Más aún, la derivación y la microfibrilación puede realizarse en forma simultánea.

Se entenderá que la mayor parte, si no toda, la celulosa contendrá cierta cantidad de ambas estructuras microfibrilar y no microfibrilar, tanto antes como después del procesamiento, y que la relación entre las dos estructuras puede variar desde celulosa que es microfibrilar sustancialmente en su totalidad, hasta celulosa que es no microfibrilar sustancialmente en su totalidad. Tal como se emplean aquí, los términos "microfibrilar" "microfibrilada", y similares, incluyen celulosas que son microfibriladas sustancialmente en su totalidad, y aquellas que pueden ser microfibriladas sustancialmente en su totalidad, pero que contienen al mismo tiempo cantidades significativas de estructura no-microfibrilar, con la condición que la celulosa esté suficientemente microfibrilada para conferir los beneficios proporcionados por la presente invención.

Se prefieren los procesos que minimizan la energía necesaria para producir microfibrilas a partir de material inicial no microfibrilar, y/o que reducen la cantidad de agua extraída durante el proceso o a su final. En este aspecto, debería notarse que aunque la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede elaborarse derivando una celulosa microfibrilada, el proceso de microfibrilación requiere generalmente menos energía, y/o es más eficiente, si la celulosa ya ha sido derivada. Sin comprometerse con la teoría, esto puede deberse a que la presencia de funcionalidades electrostáticas en la celulosa 'afloja' la estructura de los haces de fibrilas.

La posibilidad de usar menos energía no sólo ofrece economías de costo, sino que tiene como resultado un menor fraccionamiento de las microfibrilas de celulosa. Por consiguiente, microfibrilar una celulosa que ya ha sido derivada puede tener como resultado una celulosa microfibrilar derivada con microfibrilas relativamente más largas, comparadas con realizar la derivación después de la microfibrilación. Esto es particularmente importante porque la energía requerida para la microfibrilación puede reducirse significativamente en magnitudes de derivación que están por debajo del nivel que haría a la celulosa microfibrilar derivada resultante libremente soluble en agua. Por ejemplo, la derivación de celulosa resultante en un DS en el orden de 0.1 ó 0.2 'aflojará' los haces de fibrilas lo suficiente para permitir la microfibrilación empleando dispositivos convencionales de corte tales como un homogenizador, mezclador de choque, o ultrasonificador. Estas microfibrilas de celulosa con bajo DS tienen diámetros en el orden de 50 nanómetros combinados con longitudes de hasta 500 micrones, resultantes en relaciones de aspecto superiores a 1,000. Aunque el bajo DS permite la microfibrilación, es demasiado bajo para permitir que el material resultante sea completamente soluble en el solvente o vehículo de uso en las concentraciones de interés. Sin comprometerse por la teoría, la presencia de regiones insolubles en las fibras puede explicar los datos que muestran la máxima formación de gel con DSs bajos. Estos geles pueden reforzarse mediante asociación débil de las regiones no sustituidas más hidrofóbicas.

La estabilización y derivación se realiza mediante de la generación o posición de sustituyentes en la fibrila y/o microfibrila. Es evidente que los sustituyentes se asocian predominantemente con las regiones superficiales de las fibrilas o microfibrilas. Independientemente del mecanismo preciso, en términos funcionales el contacto microfibrila, microfibrila es inhibido por mecanismos electrostáticos o fuerzas. La presencia de los sustituyentes hace también que las microfibrilas ocupen más volumen que si no se derivaran, posiblemente debido a la inhibición del contacto a lo largo de por lo menos parte de la longitud de las

microfibrilas. El rendimiento reológico de la celulosa microfibrilar derivada resultante se intensifica en una concentración baja puesto que el volumen se ocupa mejor y los materiales se distribuyen mas homogéneamente.

Sin comprometerse por la teoría, las superficies de las microfibrilas derivadas parecen tener algunas áreas libres de los sustituyentes de manera que tiene lugar cierta acción limitada entre las microfibrilas. La interacción limitada puede incluso ser necesaria para facilitar la formación reticular, y puede ser una causa de los atributos reológicos de interés tales como esfuerzo de cedencia, gelación reversible de corte e insensibilidad del módulo a la temperatura. Parece además que la relación longitud/diámetro, o relación de aspecto, de las fibrilas y microfibrilas contribuye también al rendimiento de los materiales de la presente invención.

Para generar o ubicar los sustituyentes en la celulosa puede emplearse cualquier proceso apropiado. Por conveniencia, los procesos posibles se denominarán aquí colectivamente como "derivación"; no obstante, dentro del contexto de esta invención, derivación se usa para significar cualquier proceso que tenga como resultado una celulosa (incluyendo celulosa fibrilar y microfibrilar) que tenga sustituyentes suficientemente asociados con la celulosa para proporcionar el(los) beneficio(s) deseado(s), e incluye no sólo reacciones químicas en enlace covalente, sino también adsorción física. Adicionalmente, la presente aplicación se referirá tanto a "derivación" como a "estabilización". Químicamente, ambos términos se refieren al mismo tipo de proceso, a saber, la posición o generación de sustituyentes en el sustrato celulósico. Funcionalmente, "derivación" es por lo general el término más amplio, puesto que "estabilización" implica una funcionalidad que se observa usualmente de manera principal o exclusiva cuando la celulosa se encuentra en forma microfibrilar.

Posibles procesos de derivación incluyen cualquier método(s) sintético(s) que puede(n) usarse para asociar los sustituyentes con la celulosa. Más generalmente, el paso de estabilización o derivación puede emplear cualquier proceso o combinación de procesos que promuevan u ocasionen la posición o generación de los sustituyentes. Por ejemplo, las condiciones para tratar celulosa no microfibrilar deberían incluir generalmente tanto la alcalinidad como el hinchado de la celulosa, con el fin de hacer la superficie de las fibrilas más accesible a la posición o generación de los sustituyentes. La alcalinidad y el hinchado pueden proporcionarse por agentes separados, o el mismo agente puede proporcionar alcalinidad y causar hinchado de la celulosa. En particular, agentes alcalinos sirven a menudo múltiples propósitos en cuanto a que

pueden catalizar la reacción entre la celulosa y el sustituyente, opcionalmente desprotonar el derivado e hinchar abriendo la estructura de la celulosa para permitir el acceso de los reactivos para llevar a cabo la derivación.

Métodos químicos específicos que pueden usarse para lograr la presente invención incluyen, pero no se limitan a, la generación de grupos catiónicos, tales como amina cuaternaria y/o amina, en o cerca de la superficie de la celulosa particulada. Condiciones alcalinas se obtienen preferiblemente empleando hidróxido de sodio. Puede utilizarse cualquier material que funcione como agente de hinchado para la celulosa, y agentes alcalinos alternativos incluyen óxidos de metal alcalino o alcalinotérreo o hidróxidos; silicatos alcalinos; aluminatos alcalinos; carbonatos alcalinos; aminas, incluyendo aminas de hidrocarburo alifático, especialmente aminas terciarias; hidróxido de amonio; hidróxido de tetrametil amonio; cloruro de litio; N-óxido de N-metil morfolina; y similares. Además de las cantidades catalíticas de agente alcalino, pueden agregarse agentes de hinchado para aumentar el acceso para la derivación. Se prefieren agentes de hinchado inter fibrilares e inter cristalinos, particularmente agentes de hinchado usados a niveles que proporcionan hinchado inter fibrilar, tales como hidróxido de sodio en una concentración apropiadamente baja.

Estas reacciones de derivación, si llevadas a cabo en la estructura de la celulosa fibrosa original, pueden requerir condiciones específicas para maximizar la eficiencia de la ubicación de la derivación sobre la superficie de la celulosa. Por ejemplo, en el caso de celulosa proveniente de pulpa de madera, la concentración del agente de hinchado usado parece tener un efecto sobre el rendimiento 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 rendimiento reológico.

Se prefiere que la derivación de estas celulosas fibrosas se realice en una forma que limite la formación de microfibrilas que sean solubles en la composición de uso final previsto, ya que éstas pueden no contribuir significativamente al rendimiento reológico deseado. Esto típicamente limita el grado de derivación que puede obtenerse donde la derivación a niveles más altos haría la celulosa soluble en la composición de uso final. Límites específicos pueden determinarse fácilmente basándose en la aplicación en cuestión, pero a manera de guía general se prefiere que el grado de sustitución (DS) esté bajo alrededor de 0.5, bajo alrededor de 0.35, o bajo alrededor de 0.2, o bajo alrededor de 0.18, o bajo alrededor de 0.15.

La derivación puede llevarse a cabo en cualquier forma apropiada, incluyendo, pero sin limitarse a, suspensión en agua; en solvente orgánico, solo o en mezclas con agua; en solución; y en sólidos altos, solos con agua o con agua y una cantidad menor de solvente orgánico. (Para efectos de la presente revelación, "sólidos altos" se refiere a un contenido de polisacárido de más de alrededor de 25%).

Derivaciones opcionales o funcionalidades que pueden ponerse también en la celulosa incluyen, pero no se limitan a, sustituciones alifáticas de cadena corta y a otras de tipo hidrofóbico; sustituciones oligoméricas y poliméricas; sustituciones no cargadas, como por ejemplo etilen y propilen glicoles de cadena corta; otra funcionalidad de tipo asociativo; funcionalidad de tipo surfactante; metilo; etilo; propilo; y combinaciones de éstos. Estas sustituciones son opcionales en el sentido que no pueden destinarse a estabilización de la celulosa, y en vez de ellas proporcionarán funcionalidad adicional tal como actividad superficial, poder de emulsificación, características de adsorción, y similares.

El método para procesar una forma no microfibrilar de celulosa en la forma microfibrilar puede llevarse a cabo antes, durante o después de la reacción de derivación. El método preferido comprende el uso de un homogenizador en una suspensión diluida de la celulosa no microfibrilar en un medio acuoso. Opcionalmente, el medio acuoso puede tener aditivos tales como agentes de hinchado, en particular, agentes de hinchado inter fibrilar y/o inter cristalina, por ejemplo, hidróxido de sodio, para contribuir a mejorar la facilidad de generación de microfibrila. Un método más preferido de microfibrilación comprende el uso de energía mecánica en una suspensión acuosa de celulosa derivada que no ha sido secada. Otros procesos de microfibrilación incluyen, a manera de ejemplo no limitante, el empleo de un mezclador de choque; calor; explosión de vapor; ciclo de presurización y despresurización; ciclo congelación, deshielo; impacto; triturado (tal como un rectificador de disco); bombeo, mezclado; ultrasonido; explosión de microondas; y molido. Asimismo pueden emplearse combinaciones de éstos, tales como molido seguido por homogeneización. Esencialmente puede utilizarse cualquier método de reducir tamaño de partícula, pero se prefieren métodos para reducir el tamaño de partícula que preserven simultáneamente una elevada relación de aspecto en la celulosa. Como se describió anteriormente, el grado de sustitución de la celulosa afecta también la facilidad de procesar la celulosa en la forma microfibrilar.

El proceso para generar el particulado puede ser realizado por el consumidor en la aplicación final de manera que el particulado se genere in situ, o puede realizarse como se describió anteriormente en medios acuosos, deshidratarse el material y secarse el particulado resultante. El

particulado seco de esta invención, denominado en adelante la forma lista para gelación o RTG, puede hidratarse fácilmente en solventes polares para obtener los atributos reológicos deseados. La deshidratación puede llevarse a cabo desplazando agua con solventes menos polares y secado.

En términos de propiedades generales, las aplicaciones donde las celulosas microfibrilares derivadas de la presente invención tienen particular utilidad incluyen aquellas donde los atributos reológicos deseados comprenden por lo menos uno de esfuerzo de cedencia, gelación reversible de corte, y un módulo que es insensible a la temperatura. La capacidad de proporcionar los atributos reológicos descritos aquí hace también posible proveer la estabilización de mezclas de líquidos y sólidos con diferentes densidades; propiedades tipo gel; geles bombeables; estabilización a temperaturas elevadas; y, control de hidratación y difusión.

En términos de aplicaciones más específicas o campos de uso, la utilidad de la presente celulosa microfibrilar derivada incluye, sin limitación, alimentos, productos de higiene personal, productos para el hogar, productos farmacéuticos, productos neutracéuticos, fabricación y tratamiento de papel, composiciones de recubrimiento, tratamiento de agua o agua residual, fluidos para perforación, agricultura, construcción, y control de derrames y/o recuperación. De igual modo es posible el empleo en aplicaciones alimenticias, sujeto a la solución satisfactoria de cualquier inquietud relativa a la introducción de materiales catiónicos en materias destinadas al consumo.

En aplicaciones alimenticias, las celulosas microfibrilares derivadas de la presente invención pueden ser útiles como modificadores reológicos; como estabilizadores, inhibiendo el afloramiento o sedimentación en suspensiones; y como fibra dietética no digestible. También pueden usarse para controlar el crecimiento de los cristales de hielo durante, por ejemplo, la elaboración y almacenamiento de helado.

En productos de higiene personal, la celulosa microfibrilar derivada puede utilizarse para estabilizar emulsiones, dispersiones, suspensiones y espumas, y pueden hallar uso en cremas, lociones, geles y pastas, incluyendo las destinadas a aplicación epidérmica (debe notarse que la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención posee sustantividad a superficies biológicas, incluyendo pero sin limitarse a, la piel, cabello y uñas). Ejemplos representativos pero no exhaustivos incluyen bloqueadores solares; cremas y lociones humectantes o anti edad; jabones o geles limpiadores; antitranspirantes y desodorantes, incluyendo aquellos en forma de barra, rociado de bombeo, aerosol y forma de roll-on; geles liberadores de fragancia; lápices labiales, brillos

labiales y productos de maquillaje líquido; productos para la higiene oral, incluyendo cremas dentales, agentes limpiadores y blanqueadores de dientes, y productos para la higiene dental tales como limpiadores y adhesivos, e incluyendo además el uso en sorbitol, mezclas de sorbitol y agua, y mezclas de glicerol y agua; productos donde sería deseable la liberación controlada, sostenida o retrasada de un ingrediente; productos para la curación de heridas, tales como ungüentos (incluyendo ungüentos anestésicos, antisépticos y antibióticos), apósitos, y productos tales como anillos para ostomía donde es deseable una buena retención de líquido; y productos absorbentes, tales como pañales. La presente invención puede tener utilidad particular no sólo en productos de higiene personal sino también en otras aplicaciones, con productos dispersados por una acción de bombeo. La gelación reversible de corte exhibida por la celulosa microfibrilar derivada se adapta perfectamente para dispensado por bombeo, y puede combinarse ventajosamente con su capacidad para estabilizar emulsiones, dispersiones y espumas para mejorar la dosificación uniforme del producto.

En el área de los productos para el hogar, las propiedades reológicas de las presentes celulosas microfibrilares derivadas, y su capacidad para estabilizar emulsiones, dispersiones y espumas, brindan utilidad en áreas tales como detergentes, champúes, limpiadores y purificadores de aire. Ejemplos específicos incluyen, sin limitación, productos de lavandería (incluyendo detergentes, limpiadores manchado previo y composiciones para tratamiento de telas, tales como suavizantes); champúes para alfombras y tapizados; limpiadores para tazas de baño (particularmente los dispensados en forma líquida o de gel); purificadores de aire; y agentes limpiadores de propósito general, incluyendo líquidos, geles, pastas y espumas usadas en limpiar y/o desinfectar superficies en el hogar.

En aplicaciones farmacéuticas, la celulosa microfibrilar derivada puede tener utilidad en formulaciones de liberación controlada, sostenida o retrasada (incluyendo parches epidérmicos utilizados para liberación lenta y/o prolongada de uno o más ingredientes activos); como desintegrantes; como fibra dietética; en cuidado de heridas, particularmente en aplicaciones (tales como anillos de ostomía) donde la capacidad de retener líquido es importante; y como modificadores reológicos.

En el área de la fabricación y tratamiento de papel, la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención posee utilidad en la modificación y/o estabilización de emulsiones; encolado; retención; clarificación; absorbancia; drenado; formación (funcionando como auxiliar de floculación); control de depósito o escala (inhibiendo la

formación y/o crecimiento de depósitos inorgánicos); tratamiento de agua y agua residual; desagüe; formación de película y membrana; enlace cruzado de polielectrolitos; remoción de materiales nocivos orgánicos y/o inorgánicos; en recubrimientos de papel; y en mejorar propiedades tales como rigidez, resistencia húmeda, absorbancia, suavidad, firmeza, resistencia al desgarre y resistencia al plegado.

En el contexto de la fabricación de papel, el control de escala se refiere a la prevención de depósitos de carbonato de calcio y oxalato de calcio que se forman durante el proceso de formación de pulpa. El control de escala puede lograrse mediante dispersión de cristales de sal en el medio para impedir el crecimiento y el depósito, inhibición de nucleación, o modificación del mecanismo de crecimiento de cristales para prevenir la formación de formas cristalinas que ocasionarían depósitos. El uso de la celulosa microfibrilar derivada con tamaño de partícula en micrones y más pequeño, estabilizada con grupos funcionales apropiados, serviría para controlar el depósito de escala porque dichos mini portadores inhiben el crecimiento de cristales que acarrea el depósito. Más aún, los materiales celulósicos serían más fáciles de recuperar del proceso de formación de pulpa debido a su naturaleza orgánica. Grupos funcionales preferidos incluirían aminas. Grupos funcionales alternativos y niveles adecuados de uso pueden determinarse fácilmente por aquellas personas con habilidades ordinarias en el arte, basándose en el ambiente particular de uso.

La celulosa microfibrilar derivada puede emplearse además en una máquina para fabricación de papel para aumentar la tasa de drenado y/ desagüe durante la fabricación de papel; para retener partículas orgánicas y/o inorgánicas dispersas (tales como finos de pulpa, rellenos, agentes encolantes, pigmentos y/o arcillas); para retener materiales particulados orgánicos e inorgánicos nocivos; para mejorar la uniformidad de la formación de una hoja de papel; y para mejorar la resistencia de una hoja de papel. Con referencia particular al drenado, auxiliares de drenado son aditivos que incrementan la tasa a la cual se elimina el agua de un lodo de papel en una máquina de papel. Estos aditivos aumentan la capacidad de la máquina, y por lo tanto la rentabilidad, permitiendo una formación más rápida de la hoja. Derivados celulósicos microfibrilares cargados son capaces de aumentar el drenado en gran medida, solos o en combinación con otros polímeros cargados.

La celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede emplearse también en papeles recubiertos, donde los derivados de celulosa pueden emplearse para controlar la reología del recubrimiento de color y para proveer retención de agua, controlando así la cantidad de líquido que permea la hoja base.

21

4

En composiciones de recubrimiento, tales como pinturas y tintas, la celulosa microfibrilar derivada puede proporcionar modificación de reología, mejorando propiedades tales como salpicadura, nivelación, resistencia al escape, inundación y flotación, y puede tener utilidad particular en pinturas de gel. Igualmente puede mejorar la dispersión del pigmento y/o estabilización, y funcionar como agente de control de carga o control de flujo, inclusive en tintas, tales como tintas para chorro de tinta.

En el área del tratamiento de agua, la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede brindar control de escala, es decir, inhibiendo la formación y/o crecimiento de depósitos inorgánicos en sistemas acuosos; clarificación; floculación; sedimentación; coagulación; dosificación de carga; y suavizado.

En fluidos para perforación, la presente celulosa microfibrilar derivada puede proporcionar modificación de reología, reducir o prevenir la pérdida de fluido y mejorar la recuperación de aceite secundario.

En aplicaciones agrícolas, la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede usarse en tratamiento de suelos, y puede proveer retención de humedad, resistencia a la erosión, resistencia a las heladas, y liberación controlada, sostenida o retrasada de materiales agrícolas tales como fertilizantes, plaguicidas, fungicidas y herbicidas. También puede utilizarse para protección de cosechas, como para minimizar o evitar el daño por heladas.

En construcción, la celulosa microfibrilar derivada puede emplearse en lodos para muro seco, calafateados, adhesivos solubles en agua y fabricación de tableros.

En otras áreas, la celulosa microfibrilar derivada puede usarse para el control y limpieza de derrame de líquidos; como absorbentes para petróleo; como estabilizadores para emulsiones, dispersiones y espumas (incluyendo pero sin limitarse a emulsiones aceite en agua y agua en aceite); y para emulsificación. La estabilidad de emulsiones comerciales, tales como emulsiones de encolado de papel, constituye un problema recurrente en la industria. Emulsiones comerciales corrientes incluyen aquellas conformadas generalmente por una fase de aceite, cera o brea dispersada en agua. Estas dispersiones se estabilizan generalmente mediante adición de materiales cargados tales como almidones catiónicos, sulfonato de lignina de sodio y sulfato de aluminio. Dichos materiales se agregan generalmente en cantidades iguales a alrededor de 10-20% en peso del componente de encolado. Las dispersiones resultantes son típicamente partículas de 0.2 a 2 micrones, concebidas

para ser estabilizadas mediante repulsión de carga, por ejemplo, con los almidones cargados positivamente en superficies de partículas que se repelen entre sí.

Una causa de falla de la emulsión es la separación debida a la acción de la densidad. Esto puede limitarse aumentando la viscosidad, o estructura interna dentro del fluido. Por ejemplo, una emulsión que mantiene una viscosidad de menos de alrededor de 20 centipoise a todo lo largo de un ensayo de envejecimiento estándar ve su viscosidad incrementada inicialmente en una magnitud de 100 centipoise mediante la adición de un viscosante a la formulación, y hallarse aún dentro de una viscosidad comercial aceptable, a condición que la viscosidad no se incremente entonces con el transcurso del tiempo para exceder de límites aceptables.

Un método de obtener este resultado sería usar un agente viscosante que no produzca un aumento sustancial en la viscosidad la primera vez que se añada a una formulación de emulsión, pero que proporciona un incremento en la viscosidad durante el procesamiento normal de la formulación de emulsión para producir la emulsión. Esto puede conseguirse incluyendo, como aditivo a la formulación de emulsión, celulosa que se haya derivado como se describe aquí, pero aún no microfibrilada. Cuando la formulación de emulsión se somete entonces a energía, típicamente corte elevado, durante el procesamiento empleado para transformar la formulación de emulsión en una emulsión, el corte microfibrilará también la celulosa derivada, lo que tendrá como resultado la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención, que estará presente como parte de la emulsión. El gel producido por la celulosa microfibrilar derivada se diluirá entonces bajo el esfuerzo de corte pero se volverá a formar cuando cese el corte. Más aún, la insolubilidad de dicha celulosa de bajo DS puede hacer que ésta se concentre en la interfaz aceite/agua de emulsiones aceite y agua, más que en la fase gruesa acuosa, lo cual puede ser deseable.

Efectivamente, el mismo resultado puede alcanzarse añadiendo la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención a una formulación de emulsión, o a la emulsión final, o en cualquier punto durante la producción de la emulsión. Variaciones adicionales incluirían introducir celulosa derivada, que sea sólo microfibrilada parcialmente, en el proceso de fabricación de la emulsión en un punto donde el procesamiento subsiguiente proporcionaría energía suficiente para completar la microfibrilación. Asimismo puede ser posible realizar alguna o toda la derivación como parte del proceso de producción de la emulsión; por ejemplo, la formulación de emulsión puede incluir una especie cargada que se adsorberá en la microfibrilas de celulosa, o dicha

especie puede agregarse durante el procesamiento de la formulación de emulsión, en forma separada o en combinación con la celulosa. Por consiguiente, la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención puede servir como aditivo estabilizador de emulsiones, disponiéndose de varias rutas en el proceso para obtener este resultado final.

Si bien la elección del método puede ocasionar alguna variación en las propiedades de la emulsión resultante, la ventaja básica de la estabilidad mejorada de la emulsión debería obtenerse por cualquier procedimiento que tenga, como resultado final, la presencia de la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención en la emulsión final. Comercialmente, puede ser deseable proveer a los clientes con celulosa no microfibrilada, derivada, en forma de polvo que, añadido a la formulación y sujeto a corte elevado u otras formas apropiadas de energía, microfibrilará y producirá la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención.

Esta estabilidad mejorada de la emulsión puede posibilitar el uso de formulaciones de emulsión que no se desempeñarían satisfactoriamente en ausencia de la celulosa microfibrilar derivada. Otras ventajas pueden incluir una retención mejorada en el papel, mejor drenado del agua de sistemas de papel debido a la asociación de rellenos y finos de pulpa con las microfibrilas retenidas, y resistencia al rompimiento de la emulsión en presencia de elevadas concentraciones de sal.

Los materiales en cuestión derivados electrostáticamente de esta invención han sido descubiertos por lo tanto para proporcionar reología a sistemas acuosos en un amplio rango de pH y fuerza iónica. Esta insensibilidad al pH y a la fuerza iónica facilita el uso en áreas donde existe un pH bajo y condiciones salinas elevadas, tales como en cremas y lociones de higiene personal, productos alimenticios, y similares.

Aparte de lo anterior, la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención representa un vehículo para proporcionar carga catiónica a un ambiente dado. Esto puede incluir utilidad en el tratamiento de agua y agua residual, donde pueden usarse partículas cargadas para remover cuerpos de color y para flocular particulados y otros contaminantes. Así, a modo de ejemplo no limitante, una cantidad apropiada de la celulosa microfibrilar derivada puede añadirse al agua (o a un sistema acuoso) que esté contaminada con material aniónico y/o cuerpos de color, dejarse que se aglutine o agrupe con los contaminantes, opcionalmente con mezclado y calor, y, entonces, pueden emplearse técnicas físicas, químicas y/u otras de separación para aislar del agua la combinación celulosa/contaminante aglutinada o agrupada. Si bien

✓
②

cualquier cantidad de celulosa microfibrilar derivada facilitaría la remoción de alguna cantidad de contaminante del agua, con el fin de obtener el máximo efecto, la cantidad de celulosa microfibrilar derivada debería ser preferiblemente por lo menos igual al equivalente estequiométrico necesario para aglutinarse o agruparse con la concentración medida o estimada del contaminante cuya separación o remoción se desea.

Los siguientes ejemplos indican varios métodos posibles para fabricar u usar la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención. Estos ejemplos son meramente ilustrativos y no tienen que interpretarse como si limitaran la presente invención a compuestos, procesos, condiciones o aplicaciones particulares. A todo lo largo de esta descripción, "gelación" se define que ocurre cuando $G' > G''$, donde G' es el módulo de almacenamiento dinámico y G'' es el módulo de pérdida dinámico. Esta es la definición funcional empleada en EP'11; para información básica general, véase Ferry, J.D., Propiedades Viscoelásticas de Polímeros, John E. Wiley & Sons, NY, 1980.

Los siguientes ejemplos indican varios métodos posibles para fabricar u usar la celulosa microfibrilar derivada de la presente invención. Estos ejemplos son meramente ilustrativos y no tienen que interpretarse como si limitaran la presente invención a compuestos, procesos, condiciones o aplicaciones particulares.

Ejemplo 1

Preparación de una Celulosa Funcionalizada con Amina Cuaternaria

Isopropanol (IPA) y agua desionizada (DI) se cargaron en una marmita de resina encapsulada, con inyección de nitrógeno, equipada con un mezclador accionado por aire, agitador de acero inoxidable, dos embudos de adición ecualizadores de presión, un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, línea de vacío y termocupla. Se agregó al reactor pulpa de madera blanqueada al sulfato (aproximadamente 400 μ m de longitud, 5.2% de humedad) (Weyerhaeuser Company), el lodo de mezcla se agitó durante 10 minutos, tras lo cual la mezcla se inyectó con nitrógeno durante 1 hora enfriando simultáneamente la temperatura del lodo a 15°C.

Enseguida el reactor se inactivó, y lentamente se añadió al reactor NaOH acuoso (50% NaOH) manteniendo al mismo tiempo la temperatura del lodo de mezcla en o por debajo de 15°C. El lodo se agitó durante 1 hora luego de concluida la adición cáustica. Dow Quat (cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, Dow Chemical Company, Midland, MI) (65% en agua) se agregó lentamente al reactor

por el embudo de adición manteniendo simultáneamente la temperatura de reacción del lodo en 15°C. Tras la adición del Dow Quat, el lodo de reacción se calentó a 70°C y se mantuvo durante 1 hora. El lodo de reacción se enfrió por debajo de 30°C y seguidamente se filtró mediante vacío con aspirador con un embudo de vidrio sinterizado y un dique de caucho. Este proceso se repitió dos veces más.

La torta húmeda obtenida de los tres lavados previos se transformó en una pasta aguada en 1000 g de metanol puro utilizando un mezclador accionado por aire y un vaso de precipitados de acero inoxidable, soportado en la base, durante 15 minutos para deshidratarla y a continuación se filtró mediante vacío con aspirador con un embudo de vidrio sinterizado y un dique de caucho. La torta húmeda final se fraccionó en partículas pequeñas empleando una espátula de caucho y luego se secó en un secador de lecho fluidizado Lab-line (modelo número 23852) durante 35 minutos. (Secado de aire durante 5 minutos, secado por calor 50°C durante 10 minutos y secado por aire a 70°C durante otros 20 minutos). El producto se rectificó utilizando un Molino de Rectificado Retsch (modelo 2M1) con un tamiz de 1 mm.

Tabla 1: Recetas OAC (todos los pesos en gramos)

Celulosa Funcionalizada con Amina Cuaternaria							
Muestra #	Longitud Celulosa	Peso Celulosa (Base Peso Seco)	Peso IPA	Peso H ₂ O	Peso 50% NaOH (ac.)	Peso Dow Quat (65% sol. ac.)	DS
1	~400 µm	65	750	110	18.46	58.02	0.02
2	~400 µm	65	750	110	13.83	43.52	0.03
3	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.03
4	~200 µm	65	750	110	18.46	58.02	0.07
5	~200 µm	65	750	110	18.46	58.02	0.08
6	~200 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.11
7	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.11
8	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.11
9	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.12
10	~400 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.13
11	~200 µm	65	750	110	23.07	72.53	0.14
12	~400 µm	65	750	110	N/D	N/D	N/D

Preparación del Lodo: Se prepararon 800 g de un lodo al 1% de cada una de las Muestras en Tabla 1 utilizando los siguientes materiales:

Peso %Peso

QAC	8.00 gramos	1.0±0.06%
Germaben ® II biocida (Sutton Laboratories, New Jersey)	4.00 gramos	0.5%
Agua Deionizada	788.00 gramos	98.5±0.06%
Total	800.00 gramos	

El recipiente se cerró y se agitó para humectar y dispersar los sólidos de QAC. Los sólidos se sedimentarán si se dejan reposar, de manera que el recipiente se agitó justo antes de verter el lodo en el homogenizador.

Homogenización de los Lodos QAC: Se procesó la suspensión en el homogenizador equipado con un pote de alimentación bajo agitación en la siguiente forma: El homogenizador se invirtió antes de descargar el lodo. Se procesó un lodo de 800 gramos durante alrededor de 20 minutos a aproximadamente 3000 psi reciclando la corriente descargada del homogeneizador en el pote de alimentación. Se vigiló la presión y se hicieron los ajustes adecuados al volante de la fase primaria para mantener la presión total en alrededor de 3000 psi. Una vez concluido el procesamiento, se re-direccionó el tubo de descarga de manera que la muestra se recogiera y almacenara en una jarra con tapa.

Pruebas Reológicas de QAC Microfibrilada: Cada muestra de QAC microfibrilada preparada en Ejemplo 1 se analizó a continuación en cuanto a propiedades reológicas. Los datos se recolectaron en un Reómetro CS Bohlin (Bohlin Instruments, Cranbury, New Jersey). Se midieron las propiedades dinámico-mecánicas incluyendo el módulo de almacenamiento dinámico, el módulo de pérdida dinámico, la viscosidad del complejo y el esfuerzo de cedencia.

Condiciones de Ensayo del Reómetro

Barrido de Temperatura: Sistema de Medición: PP 40; 25°C – 60°C; Esfuerzo de Corte: automático; Frecuencia: 1 Hz; Velocidad de Rampa de Temperatura: 5°C/60 segundos; Intervalo de Medición: 20 segundos; Brecha: 1 mm.

Ensayo de Esfuerzo de Cedencia: Sistema de Medición: CP 4/40; 6.0E-02 – 1.0E+02; Tiempo de Barrido: 60 segundos; Número de Pasos: 30; Temperatura: Manual (25°C); Número de Mediciones: 1; Intervalo de Medición: 5 segundos.

Ensayo de Barrido de Esfuerzo: Sistema de Medición: PP40; Temperatura: Manual (25°C); Número de Mediciones: 1; Brecha: 1 mm; Intervalo de Medición: 5 segundos; Frecuencia: 1Hz.

Tabla 2: Reología de QAC Microfibrilada

Muestra #	Longitud Celulosa	DS de Celulosa QAC	Esfuerzo de cedencia (Pa)	G'@5.75 Pa(Pa)	G'@25° C/ 50° C (Pa)	Tiempo de Procesamiento en Homogenizador (minutos)
1	~400 µm	0.02	Ninguno			20
2	~400 µm	0.03	Ninguno			20
3	~400 µm	0.03	Ninguno			20
4	~200 µm	0.07	38.0	572	619/633	25
5	~200 µm	0.08	44.7	489	468/450	30
6	~200 µm	0.11	51.4	480	505/530	25
7	~400 µm	0.11	38.0	622	621/646	15
8	~400 µm	0.11	34.7	482		20
9	~400 µm	0.12	68.0	500	488/487	20
10	~400 µm	0.13	18.1	420		20
11	~200 µm	0.14	21.4	497	577/592	15
12	~400 µm	0.25	51.4	106	119/131	30

Ejemplo 2

Proceso Listo Para Gelar para Celulosa de Amina Cuaternaria

Los geles se elaboran como de describió en los pasos “Preparación del Lodo” y “Homogenización de Lodos QAC” en Ejemplo 1. A continuación los geles se procesan en la siguiente forma:

La siguiente descripción corresponde a Muestra #1 en la Tabla de Datos. Para todas las demás muestras se empleó un procedimiento similar.

Aproximadamente 2800 ml de IPA se agregaron a un vaso de precipitados de acero inoxidable de 12 cuartos, con soporte en la base. El IPA se agitó a la velocidad máxima de un agitador elevado accionado por aire interno. Para agitar el IPA se utilizó una cuchilla de cubierta aerodinámica SS sobre un eje SS. Seguidamente, alrededor de 1400 gramos de gel de QAC al 1% se agregaron lentamente al IPA en agitación. La relación de material es 2 ml IPA/1 gramo de gel. El vaso de precipitados se tapó con envoltura de sarán y el lodo se agitó durante diez minutos.

Transcurridos los diez minutos, el lodo se filtró a través de una tela sintética tirante. El lodo se filtró empleando la gravedad. El lodo de cubrió con envoltura de sarán durante la filtración para reducir la evaporación del IPA. Ocasionalmente el gel sobre la tela se agitó con una

espátula plástica para aumentar la velocidad de filtración. Cuando se vio que la filtración había durado el tiempo necesario, se regresó la torta húmeda al vaso de precipitados SS de 12 cuartos.

Se añadió al vaso de precipitados una cantidad fresca de aproximadamente 2800 ml IPA y se agitó nuevamente el lodo durante diez minutos más con la cuchilla de cubierta aerodinámica/agitador de aire. Seguidamente se filtró el lodo en un embudo Buchner de 20 cm con filtro de papel #415 VWR. La torta húmeda se pasó a una bandeja de cristalización de vidrio. La bandeja con la torta húmeda se puso en una estufa a 80°C bajo vacío para que se secara durante la noche. La muestra se secó a un peso constante, y los sólidos se rectificaron en un Mezclador Waring.

Los geles deshidratados se examinaron por hidratación en la siguiente forma: Se preparó una mezcla previa de agua desionizada y Germaben II.

	<u>Peso</u>	<u>%Peso</u>
Agua Desionizada	788.00 gramos	99.49%
Germaben II biocida	40.00 gramos	0.51%

A continuación, la solución agua/Germaben II, una vez pesada, se vertió en una pequeña copa de un mezclador Waring junto con la QAC seca lista para gelar.

	<u>Peso</u>	<u>%Peso</u>
agua/Germaben	29.70 gramos	99.0 %
Germaben II biocida	0.30 gramos	1.0%

La copa del mezclador se cubrió y la muestra se mezcló hasta adquirir un aspecto homogéneo. El gel resultante se pasó a una jarra de vidrio. Luego se agitó en un mezclador de vórtice.

Pruebas Reológicas: Iguales a las descritas en Ejemplo 1.

Tabla 3: Reología de RTG QAC

Muestra #	DS de QAC	ESFUERZO DE CEDENCIA (Pa)	DE G' @ 5.75 Pa (Pa)
1	0.09	61.4	385

Propiedades Reológicas como Función de la Concentración: Una serie de geles se prepararon a partir de QAC al 1% (DS 0.09) diluyéndola con agua deionizada (DI).

Tabla 4: Reología de RTG QAC por Concentración

Muestra #	Concentración de G' @ 5.75 Pa QAC (% peso) (Pa)
1	1 246
2	0.5 35.6
3	0.25 0.475
4	0.1 0.136

$G' > G''$ en todas las muestras (1-4); véase Figuras 1 a 4, respectivamente.

Emulsiones Estables Agua/Aceite con contenido de QAC: Bromuro de cetil trimetil amonio se mezcló con agua deionizada. La solución de CTAB, cetil trimethyl ammonium bromide) se agregó a un gel de celulosa microfibrilada funcionalizada (DS = 0.15) con amina cuaternaria al 1% preparada como en el Ejemplo 1. La mezcla se agitó en un Mezclador Waring durante 3 minutos a alta velocidad. La muestra permaneció un gel. Este gel se procesó a través de un homogenizador Gaulin, 1 pasada a 4000 psi. Se prepararon emulsiones de migliol al diez por ciento (10%) a partir de geles agregando migliol y agua desionizada al gel y mezclando con un mezclador rotativo durante 4 minutos. Las emulsiones resultantes se envejecieron en una estufa a 50°C.

Tabla 5: Estabilidad de Emulsiones Agua/Aceite

Emulsión de Migliol al 10%	Estabilidad a 50°C
0.45% QAC/0.008% CTAB	> 3 semanas
0.90% QAC/0.016% CTAB	> 3 semanas

Uso en Composiciones de Encolado de Papel: Los siguientes ejemplos se relacionan con el empleo de QAC, elaborada de acuerdo con el Ejemplo 1 con un DS de alrededor de 0.10, en conexión con composiciones utilizadas en encolado de papel.

Ejemplo 3

Se usó un vaso de precipitados de 600 ml para combinar 66.0 gramos de dímero de dímero de cetena Precis® 787 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware; Precis es una marca comercial registrada de Hercules Incorporated), 1.5 g de QAC, y 232.5 gramos de agua desionizada (DI). Se agitó la mezcla y luego se la pasó por un mezclador de choque Serie Modelo M110 de Microfluidics Corporation (Microfluidics Corp.) con su presión ajustada a 5000 PSI. Se recogió la emulsión y se realizó una segunda pasada. El producto de la segunda pasada se recogió en una jarra limpia, se introdujo una barra

agitadora, se tapó la jarra y luego se enfrió en un baño de agua de 5 a 15°C.

Ejemplo 4

Se dispersaron tres gramos de QAC en 465 g de agua DI durante 5 minutos utilizando un mezclador de alto corte rotor-estator Tekmar Ultraturax SD45 (Tekmar Company, Cincinnati, Ohio) con un ajuste de potencia de 50. Los materiales resultantes se sometieron luego a tres pasadas a través del mezclador de choque a 5000 psi. Como en Ejemplo 3, 66.0 g de Precis se combinaron con 234.0 g de QAC en gel de agua DI, se agitaron usando un mezclador de alto corte en un ajuste de potencia de 50, luego se les dio dos pasadas a través del mezclador de choque a 5000 psi y se enfriaron en baño de agua de 10 a 15°C.

Ejemplo 5

Cuatro (4.0) gramos de QAC se dispersaron en 400 g de agua DI durante 5 minutos utilizando un mezclador de alto corte en un ajuste de potencia de 50, luego se les dio tres pasadas a través del mezclador de choque a 5000 psi para crear un gel. Se elaboró una emulsión al 44% de dímero de cetena Precis combinando 176.0 gramos de dímero de cetena Precis 787 con 224.0 gramos de agua DI en una jarra de boca ancha; se cortó la pre-mezcla en un mezclador de alto corte durante 5 minutos en un ajuste de potencia de 50, el material resultante se vertió rápidamente en la cámara de alimentación del mezclador de choque y, con agitación mecánica ajustada en aproximadamente 250 RPM, la pre-mezcla se pasó dos veces a través del mezclador de choque puesto a 5000 psi. Seguidamente, 150.0 g del gel de QAC se combinaron con 150.0 g de emulsión al 44% de dímero de cetena Precis y se agitaron durante 5 minutos utilizando el mezclador de alto corte en un ajuste de potencia de 50.

La siguiente Tabla presenta los resultados de las pruebas para las emulsiones de muestra empleando el Método estándar T560 de TAPPI:

Tabla 6: Encolado Superficial de Ejemplo 3 a Emulsiones de Encolado del Ejemplo 5
(peso de la formulación en gramos)

Designación		(gel MF)	(Pre-corte) (gel MF)
Ejemplo	3	4	5
Precis 787	66.00	66.00	66.00
QAC	1.50	1.50	1.50
Agua DI	232.50	232.50	232.50

Total	300.0	300.0	300.0
Condiciones de Corte 2 min @ 50 Tekmar			
Corte Microfluidificador	2X @ 5 kpsi	2X @ 5 kpsi	
Corte del Gel Tekmar		5 min @ 50	5 min @ 50
Corte del Gel Microfluidizador		3X @ 5 kpsi	3X @ 5 kpsi
% Calculado Activos	22.0	22.0	22.0
% IRAQ Activos	ND	14.9	ND
PH	2.42	2.60	2.75
@ temperatura	20.7	21.0	26.80
Tamaño de Partícula	0.75	0.97	Falló
Tamaño de Partícula	0.70	0.63	Falló
Sonicado			
Potencial Zeta	-58.3	.57.9	Falló
Viscosidad Brookfield	Falló	119.3	Falló
"Falló" significa que la emulsión se descompuso antes de las pruebas			

Auxiliares de Drenado en la Fabricación del Papel: Los siguientes ejemplos demuestran la efectividad de la celulosa microfibrilar derivada como auxiliar de mejora de drenado.

Se efectuaron mediciones de drenado en un probador de Libertad de Drenado Estándar Canadiense (CSF), usando una pulpa kraft blanqueada conformada por 70% de madera dura y 30% de madera suave. Todas las pruebas de libertad de drenado se llevaron a cabo en agua dura con un pH de 7.95-8.05, alcalinidad de 50 ppm (como carbonato de calcio), y dureza de 100 ppm (como carbonato de calcio) usando el método T 22 om-92 de TAPPI. Se empleó una consistencia de pulpa del 0.3%. Valores CSF más altos indican un drenado mejor (más rápido).

Los siguientes resultados se obtuvieron utilizando celulosa microfibrilada de amina cuaternaria (MFQAC), sola y en combinación con carboximetil celulosa microfibrilar (MFCMC). La preparación de MFCMC se describe en la Solicitud de Patente US Número de Serie 09/248,246, presentada el 10 de febrero de 1999, cuya revelación se incorpora aquí en su totalidad a modo de referencia a la misma. La MFQAC poseía un grado de sustitución de alrededor de 0.09, mientras que la MFCMC tenía un grado de sustitución de alrededor de 0.17 grupo

de carga por unidad de anhidroglucosa. Todas las cargas se calculan como porcentaje de aditivo (base seca) relativo a la pulpa.

Ejemplo 6
MFQAC sola.

<u>% MFOAC</u>	<u>CSF</u>
0.00	211
0.05	264
<u>%MFOAC</u>	<u>CSF</u>
0.10	315
0.20	388
0.30	451
0.40	491
0.50	509

Ejemplo 7

MFQAC (0.2% carga) con resina de poliacrilamida aniónica Reten®1523H

<u>% Reten®1523H</u>	<u>CSF</u>
0.000	464
0.003	464
0.006	503
0.009	513
0.012	526

Ejemplo 8
MFQAC con MFCMC

<u>% MFQAC</u> <u>(basada en pulpa)</u>	<u>VALORES CSF</u>	
	<u>MFCMC</u>	<u>MFCMC</u>
0.00	211	N/D
0.10	315	432
0.20	388	518
0.40	491	612

Además de los ejemplos suministrados anteriormente, QAC puede producirse con un rango de fuentes alternativas de celulosa, incluyendo Avicel® pH-101NF (-90); Solka® Flocc (grado 300 FCC), las cuales pueden obtenerse de Fiber Sales & Development Corp., Urbana, Ohio; y pelusa CTMP (Pulpa Química Termomecánica, blanqueada, la cual puede obtenerse de SCA Graphic Sundsvall AB, Timra, Suecia.

La presente invención necesariamente se ha discutido aquí a modo de referencia a ciertos métodos y materiales específicos. La enumeración de estos métodos y materiales fue meramente ilustrativa, y de ningún modo constituye limitación alguna sobre el alcance de la presente invención. Se espera que aquellas personas con habilidades en el arte puedan discernir y poner en práctica variaciones de, o alternativas a, las enseñanzas específicas proporcionadas aquí, sin apartarse de la órbita de la presente invención.

REIVINDICACIONES

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Una celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, además donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos del 1%.
2. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 1, donde dicha celulosa se obtiene de por lo menos una de pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas termo mecánicas, pulpas químicas termo mecánicas, fibras recicladas, papel periódico, algodón, vainas de soya, vainas de frijol, farfollas de maíz, lino, cáñamo, yute, ramio, kenaf, cáñamo de manila, cáñamo de sisal, bagazo, maíz, trigo, bambú, velonia, bacterias, algas, hongos, celulosa microcristalina, vegetales y frutas.
3. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 2, donde dicha celulosa se obtiene de por lo menos una de pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas, producidas a partir de procesos de formación de pulpa al sulfito, kraft o kraft hidrolizado previamente; borra de algodón purificada; frutas; y vegetales.
4. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 1, donde dicho sustituyente comprende una amina.
5. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 4, donde dicho sustituyente comprende una amina cuaternaria.
6. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 1, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en todo el rango de concentración de entre alrededor de 0.01% y alrededor de 100% en agua.

7. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 6, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en todo el rango de concentración de entre alrededor de 0.01% y alrededor de 50% en agua.

8. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 1, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en una concentración de menos de alrededor de 1% en agua.

9. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 8, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en por lo menos un punto en el rango de concentración de desde alrededor de 0.05% hasta alrededor de 0.99% en agua.

10. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 1, que comprende asimismo un solvente, donde dicha celulosa microfibrilar derivada es sustancialmente insoluble en dicho solvente.

11. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 10, donde dicho solvente es agua, alcohol o aceite.

12. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 11, donde dicho solvente es agua.

13. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 1, que tiene un grado de sustitución de menos de alrededor de 0.5.

14. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 13, donde dicho grado de sustitución es de menos de alrededor de 0.35.

15. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 14, donde dicho grado de sustitución es de menos de alrededor de 0.2.

16. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 15, donde dicho grado de sustitución es de menos de alrededor de 0.18.

17. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 16, donde dicho grado de sustitución es de menos de alrededor de 1.15.

18. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 13, donde dicho grado de sustitución está entre alrededor de 0.02 y alrededor de 0.5.

N

19. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 18, donde dicho grado de sustitución está entre alrededor de 0.05 y alrededor de 0.2

20. 2-Hidroxi-3-(cloruro trimetilamonio) propilcelulosa microfibrilar con un grado de sustitución de entre alrededor de 0.10 y alrededor de 0.20.

21. Una composición comestible de materia que comprende celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, además donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

22. La composición comestible de materia de la Reivindicación 21, en la forma de una mayonesa baja en grasa, con contenido reducido de grasa, o libre de grasa.

23. La composición comestible de materia de la Reivindicación 22, en la forma de un aderezo para ensalada.

24. La composición comestible de materia de la Reivindicación 21, que comprende además un ingrediente de acción farmacéutica.

25. La composición comestible de la Reivindicación 24, donde dicha celulosa microfibrilar derivada provee, por lo menos parcialmente, liberación controlada, sostenida o retrasada de dicho ingrediente de acción farmacéutica.

26. Una composición no comestible de materia que comprende celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para incluir un sustituyente que proporciona carga catiónica, además donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

27. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, en la forma de un producto para el cuidado de heridas.

28. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 27, donde dicho producto para el cuidado de heridas es un apósito para heridas.

29. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 27, donde dicho producto para el cuidado de heridas es un anillo de ostomía.

467
764

30. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, en la forma de una loción o crema para el cuidado de la piel.

31. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, en la forma de una loción o crema bloqueadora solar.

32. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, en la forma de una composición para la higiene oral.

33. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 32, donde dicho producto para la higiene oral es una crema dental.

34. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, en la forma de una composición para el cuidado del cabello.

35. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, que comprende además un fertilizante, herbicida, fungicida o plaguicida.

36. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 35, donde dicha celulosa microfibrilar derivada proporciona, por lo menos parcialmente, liberación controlada, sostenida o retrasada de dicho fertilizante, herbicida o plaguicida.

37. La composición no comestible de materia de la Reivindicación 26, en la forma de un fluido para perforación.

38. Una composición de papel que comprende celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para incluir un sustituyente que proporciona carga catiónica, además donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

39. La composición de papel de la Reivindicación de la Reivindicación 38, donde dicha celulosa microfibrilar derivada es 2-hidroxi-3-(cloruro trimetilamonio) propilo celulosa microfibrilar.

40. Un método para producir la celulosa microfibrilar derivada, método que comprende por lo menos uno de los siguientes:

- (a) un paso de derivación en el tratamiento de una celulosa microfibrilar para obtener una celulosa microfibrilar derivada;
- (b) un paso de microfibrilación en el tratamiento de una

celulosa no microfibrilar derivada para producir una celulosa microfibrilar derivada; o,

(c) un paso de microfibrilación y derivación de una celulosa no microfibrilar en forma sustancialmente simultánea.

donde dicha celulosa microfibrilar derivada se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, aún más donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

41. El método de la Reivindicación 40, donde dicha celulosa se obtiene de por lo menos una de pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas termo mecánicas, pulpas químicas termo mecánicas, fibras recicladas, papel periódico, algodón, vainas de soya, vainas de frijol, farfollas de maíz, lino, cáñamo, yute, ramio, kenaf, cáñamo de manila, cáñamo de sisal, bagazo, maíz, trigo, bambú, velonia, bacterias, algas, hongos, celulosa microcristalina, vegetales y frutas.

42. El método de la Reivindicación 41, donde dicha celulosa se obtiene de por lo menos una de pulpas de madera purificadas, opcionalmente blanqueadas, producidas a partir de procesos de formación de pulpa al sulfito, kraft o kraft pre-hidrolizado; borra de algodón purificada; frutas; y vegetales.

43. El método de la Reivindicación 40, que comprende los pasos de:

(a) derivar la celulosa con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil cloruro trimetilamonio bajo condiciones alcalinas para producir 2-hidroxi-3-(cloruro trimetilamonio)-propilcelulosa;

(b) suspender la 2-hidroxi-3-(cloruro trimetilamonio)-propilcelulosa en agua para formar una suspensión; y

(c) homogeneizar dicha suspensión para producir 2-hidroxi-3-(cloruro trimetilamonio)-propilcelulosa microfibrilada.

44. El método de la Reivindicación 40, donde dicho paso de derivación comprende poner en contacto una celulosa no microfibrilar con un agente de hinchado.

45. El método de la Reivindicación 44, donde además dicho contacto tiene lugar bajo condiciones alcalinas.

46. El método de la Reivindicación 44, donde dicho agente de hinchado es un reactivo aniónico.

✖

47. El método de la Reivindicación 46, donde asimismo dichas condiciones alcalinas comprenden contactar la celulosa con dicho reactivo aniónico en presencia de un reactivo alcalino, el cual es por lo menos uno de hidróxido de sodio, un óxido o hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, un silicato alcalino, un aluminato alcalino, un carbonato alcalino, una amina, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrametil amonio, o combinaciones de los mismos.

48. El método de la Reivindicación 40, donde dicho paso de derivación tiene lugar en sólidos altos.

49. El método de la Reivindicación 40, donde dicha carga catiónica comprende la presencia de grupos amina.

50. El método de la Reivindicación 40, donde dicho paso de derivación comprende derivar la celulosa con un reactivo de amina cuaternaria.

51. El método de la Reivindicación 40, donde dicha celulosa microfibrilar derivada comprende celulosa de amina cuaternaria.

52. El método de la Reivindicación 40, donde dicho paso de microfibrilación comprende aplicar energía a dicha celulosa bajo condiciones suficientes para producir celulosa microfibrilar.

53. El método de la Reivindicación 52, que comprende también tratar con enzimas dicha celulosa no-microfibrilar antes de dicho paso de microfibrilación.

54. El método de la Reivindicación 52, que comprende aplicar por lo menos uno de homogeneización, bombeo, mezclado, calor, explosión de vapor, ciclo de presurización despresurización, impacto, triturado, ultrasonido, explosión de microonda y molido a dicha celulosa no microfibrilar.

55. El método de la Reivindicación 54, que comprende pasar dicha celulosa no microfibrilar por un homogenizador bajo condiciones suficientes para producir celulosa microfibrilar.

56. El método de la Reivindicación 55, donde dichas condiciones comprenden pasar dicha celulosa no microfibrilar por un diferencial de presión de por lo menos alrededor de 3,000 psi.

57. El método de la Reivindicación 56, que comprende además pasar dicha celulosa no microfibrilar por dicho homogenizador tres veces por lo menos.

58. El método de la Reivindicación 40, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en todo un rango de concentración de desde alrededor de 0.01% a alrededor de 100% en agua.

59. El método de la Reivindicación 58, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en todo un rango de concentración de entre alrededor de 0.01% y alrededor de 50% en agua.

60. El método de la Reivindicación 40, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en por lo menos un punto en el rango de concentración de desde alrededor de 0.05% a alrededor de 0.99% en agua.

61. El método de la Reivindicación 60, donde dicha celulosa microfibrilar derivada forma un gel en una concentración de alrededor de 0.9% en agua.

62. El método de la Reivindicación 40, donde dicha celulosa microfibrilar derivada es sustancialmente insoluble en el solvente de uso.

63. El método de la Reivindicación 62, donde el solvente de uso es agua.

64. El método de la Reivindicación 63, donde dicha celulosa microfibrilar derivada es celulosa microfibrilar derivada que tiene un grado de sustitución de menos de alrededor de 0.5.

65. El método de la Reivindicación 64, donde dicho grado de sustitución es menos de alrededor de 0.35.

66. El método de la Reivindicación 65, donde dicho grado de sustitución es menos de alrededor de 0.2.

67. El método de la Reivindicación 66, donde dicho grado de sustitución es menos de alrededor de 0.18.

68. El método de la Reivindicación 67, donde dicho grado de sustitución es menos de alrededor de 1.15.

[Handwritten signature]

69. El método de la Reivindicación 64, donde dicha celulosa microfibrilar derivada tiene un grado de sustitución de entre alrededor de 0.02 y alrededor de 0.5.

70. El método de la Reivindicación 69, donde dicho grado de sustitución está entre alrededor de 0.05 y alrededor de 0.2.

71. El método de la Reivindicación 43, donde dicha 2-hidroxi-3-(cloruro trimetilamonio) propilcelulosa tiene un grado de sustitución de menos de alrededor de 2.0.

72. El método de la Reivindicación 71, donde dicho grado de sustitución es menos de alrededor de 0.35.

73. El método de la Reivindicación 72, donde dicho grado de sustitución está entre alrededor de 0.02 y alrededor de 2.0.

74. El método de la Reivindicación 73, donde dicho grado de sustitución está entre alrededor de 0.1 y alrededor de 0.2.

75. Celulosa microfibrilar derivada producida por el método de la Reivindicación 40.

76. Celulosa microfibrilar derivada producida por el método de la Reivindicación 43.

77. La celulosa microfibrilar derivada de la Reivindicación 40, donde dicha carga catiónica comprende la presencia de grupos amina.

78. Un método para modificar las propiedades reológicas de una composición de materia, comprendiendo dicho método el paso de incorporar, en dicha composición de materia, celulosa microfibrilar derivada que se deriva para incluir un sustituyente que proporciona carga catiónica, asimismo donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

79. El método de la Reivindicación 78, donde dicha composición comprende un líquido.

79. El método de la Reivindicación 78, donde dicha composición comprende un líquido.

80. El método de la Reivindicación 79, donde dicho líquido es agua.

81. El método de la Reivindicación 80, que comprende usar dicha celulosa microfibrilar derivada en una cantidad efectiva para proporcionar control de escala y/o control de la corrosión.

82. El método de la Reivindicación 78, donde dichas propiedades reológicas son por lo menos una de viscosidad, estabilidad de la suspensión, insensibilidad del gel a la temperatura, gelación reversible de corte, esfuerzo de cedencia, y retención de líquido.

83. El método de la Reivindicación 78, donde dicha composición de materia es una composición alimenticia, farmacéutica, neutracéutica, para higiene personal, para fibra, papel, pintura, recubrimiento o construcción.

84. El método de la Reivindicación 83, donde dicha composición de materia es un producto para higiene oral.

85. El método de la Reivindicación 83, donde dicha composición de materia es una crema o loción para aplicación epidérmica.

86. El método de la Reivindicación 85, donde dicha composición de materia es una crema o loción humectante, para la noche, anti edad o bloqueadora solar.

87. El método de la Reivindicación 83, donde dicha composición de materia es un alimento para untar.

88. El método de la Reivindicación 87, donde dicho alimento para untar es un alimento para untar con contenido reducido de grasa, bajo en grasa, o libre de grasa.

89. El método de la Reivindicación 88, donde dicho alimento para untar es una mayonesa con contenido reducido de grasa, baja en grasa, o libre de grasa.

90. El método de la Reivindicación 83, donde dicha composición de materia es un fluido para perforación.

91. Un método para mejorar las propiedades físicas y/o mecánicas de una composición de recubrimiento mediante la modalidad, en dicha composición de recubrimiento, de una cantidad efectiva de una celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, donde además dicha

celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

92. El método de la Reivindicación 91, donde dichas propiedades físicas y/o mecánicas incluyen por lo menos una de formación de película, nivelación, resistencia al escurrimiento, firmeza, durabilidad, dispersión, inundación, flotación y salpicadura.

93. El método de la Reivindicación 92, donde dicha celulosa microfibrilar derivada agrupa, adsorbe, precipita, o en cualquier otra forma inactiva sustancias nocivas disueltas.

94. Un método de mejorar por lo menos uno de encolado, resistencia, control de escala, drenado, desagüe, retención, clarificación, formación, adsorbencia, formación de película, formación de membrana y complexación de polielectrolitos durante la fabricación de papel, comprendiendo dicho método el paso de usar una celulosa microfibrilar derivada durante dicha fabricación, donde dicha celulosa microfibrilar derivada se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, donde aún más dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

95. El método de la Reivindicación 94, donde dicha celulosa microfibrilar derivada se usa como un auxiliar de drenado y/o como un componente de un agente encolante.

96. El método de la Reivindicación 94, donde dicha celulosa microfibrilar derivada es celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria.

97. El método de la Reivindicación 96, que comprende emplear dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria en una máquina de fabricación de papel para aumentar la velocidad de drenado y/o desagüe durante la fabricación de papel.

98. El método de la Reivindicación 97, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sílice coloidal; sílice coloidal modificado con aluminio; arcilla coloidal, derivados de almidón que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; derivados de goma de guar que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; gomas naturales gomas naturales derivadas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; poliacrilamidas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; y sus combinaciones.

99. El método de la Reivindicación 97, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sales de aluminio; sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado; complejos de sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado con especies orgánicas o inorgánicas; y combinaciones de los mismos.

100. El método de la Reivindicación 97, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de: por lo menos un polímero de óxido de etileno, etilenimina, alilamina o vinilamina; por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno; etilenimina, alilamina o vinilamina; y combinaciones de los mismos.

101. El método de la Reivindicación 96, que comprende usar dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria en una máquina de fabricación de papel para la retención de partículas orgánicas y/o inorgánicas dispersadas en una hoja de papel durante su fabricación.

102. El método de la Reivindicación 101, donde dichas partículas dispersadas comprenden por lo menos uno de finos de pulpa, rellenos, agentes de encolado, pigmentos, arcillas, materiales particulados inorgánicos nocivos, y combinaciones de los mismos.

103. El método de la Reivindicación 101, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sílice coloidal; sílice coloidal modificado con aluminio; arcilla coloidal, derivados de almidón que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; derivados de goma de guar que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; gomas naturales o gomas naturales derivadas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; poliacrilamidas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; y combinaciones de los mismos.

104. El método de la Reivindicación 101, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sales de aluminio; sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado; complejos de sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado con especies orgánicas o inorgánicas; y combinaciones de los mismos.

105. El método de la Reivindicación 101, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de: por lo menos un polímero de óxido de etileno, etilenimina,

alilamina o vinilamina; por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno; etilenimina, alilamina o vinilamina; y combinaciones de los mismos.

106. El método de la Reivindicación 96, que comprende usar dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria en una máquina de fabricación de papel para mejorar la uniformidad de formación de una hoja de papel durante su fabricación.

107. El método de la Reivindicación 106, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sílice coloidal; sílice coloidal modificado con aluminio; arcilla coloidal, derivados de almidón que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; derivados de goma de guar que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; gomas naturales o gomas naturales derivadas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; poliacrilamidas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; y combinaciones de los mismos.

108. El método de la Reivindicación 106, donde asimismo dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sales de aluminio; sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado; complejos de sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado con especies orgánicas o inorgánicas; y sus combinaciones.

109. El método de la Reivindicación 106, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de: un polímero de óxido de etileno, etilenimina, alilamina vinilamina; por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno; etilenimina, alilamina o vinilamina; y sus combinaciones.

110. El método de la Reivindicación 96, que comprende usar dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria en una máquina de fabricación de papel para mejorar la resistencia de una hoja de papel producida en una máquina de papel.

111. El método de la Reivindicación 110, donde además dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sílice coloidal; sílice coloidal modificado con aluminio; arcilla coloidal, derivados de almidón que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; derivados de goma de guar que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; gomas naturales gomas naturales derivadas que contienen funcionalidad de ácido

102

carboxílico; poliacrilamidas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico; y sus combinaciones.

112. El método de la Reivindicación 110, donde adicionalmente dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de por lo menos uno de: sales de aluminio; sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado; complejos de sales de aluminio hidrolizado o parcialmente hidrolizado con especies orgánicas o inorgánicas; y sus combinaciones.

113. El método de la Reivindicación 110, donde también dicha celulosa microfibrilada funcionalizada con amina cuaternaria se usa en presencia de: por lo menos un polímero de óxido de etileno, etilenimina, alilamina o vinilamina; por lo menos un copolímero o terpolímero de óxido de etileno; etilenimina, alilamina o vinilamina; y sus combinaciones.

114. Un método para mejorar la estabilidad de un sistema de emulsión, dispersión o espuma, comprendiendo dicho método el paso de incluir, en el sistema, una celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, donde aún más dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

115. El método de la Reivindicación 114, donde dicho sistema comprende una emulsión, donde además dicha emulsión se produce mediante el procesamiento de una formulación de emulsión.

116. El método de la Reivindicación 115, donde además dicha celulosa microfibrilar derivada se añade a dicha formulación de emulsión antes de concluir el procesamiento de dicha formulación de emulsión.

117. El método de la Reivindicación 115, donde una celulosa no-microfibrilar derivada se añade a dicha formulación de emulsión antes de concluir el procesamiento de dicha formulación de emulsión, y dicha formulación de emulsión se procesa bajo condiciones suficientes para microfibrilar dicha celulosa no microfibrilar derivada, mediante lo cual se produce dicha celulosa microfibrilar derivada.

118. El método de la Reivindicación 115, donde una celulosa microfibrilar no derivada se añade a dicha formulación de emulsión antes de concluir el procesamiento de dicha formulación de emulsión, y dicha formulación de emulsión se procesa aún más bajo condiciones suficientes para derivar dicha celulosa microfibrilar no derivada.

119. El método de la Reivindicación 115, donde una celulosa no microfibrilar no derivada se añade a dicha formulación de emulsión antes de concluir el procesamiento de dicha formulación de emulsión, y dicha formulación de emulsión se procesa aún más bajo condiciones suficientes para microfibrilar y derivar dicha celulosa no microfibrilar, no derivada.

120. El método de la Reivindicación 114, donde dicho sistema es una emulsión de agua en aceite o de aceite en agua.

121. El sistema producido por el método de la Reivindicación 114.

122. Un sistema que comprende una emulsión, dispersión o espuma que contiene una celulosa microfibrilar derivada, donde dicha celulosa microfibrilar derivada se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, aún más donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

123. Un complejo de polielectrolito que comprende una celulosa microfibrilar derivada que incluye un sustituyente que proporciona carga catiónica, aún más donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

124. Un método para tratar agua residual que incluye el paso de agregar, al agua residual, una cantidad suficiente de una celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para comprender un sustituyente que proporciona carga catiónica, donde dicha celulosa microfibrilar derivada es capaz de formar un gel en agua en una concentración de menos de 1%.

125. El método de la Reivindicación 124, donde dicha agua residual contiene por lo menos uno de contaminantes aniónicos o cuerpos de color.

CELULOSA MICROFIBRILAR ESTABILIZADA

EXTRACTO DE LA DIVULGACIÓN

Una celulosa microfibrilar derivada, que se deriva para contener un sustituyente que provee carga catiónica. Un método para producir una celulosa microfibrilar derivada para incluir un sustituyente que proporciona carga catiónica, el cual puede incluir derivar una celulosa microfibrilar para obtener una celulosa microfibrilar derivada, microfibrilar una celulosa no microfibrilar derivada para producir una

178

175

celulosa microfibrilar derivada, o microfibrilar y derivar una celulosa no microfibrilar sustancialmente en forma simultánea. Un método para modificar las propiedades reológicas de una composición de materia utilizando celulosa microfibrilar derivada. Métodos para mejorar recubrimientos, fabricación de papel y la estabilidad de emulsiones, dispersiones y espumas utilizando una celulosa microfibrilar derivada. Composiciones que incorporan celulosa microfibrilar derivada, incluyendo composiciones de papel, composiciones comestibles, composiciones esparcidores no comestibles, y emulsiones, dispersiones y espumas.

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO
TERMINADA ESTE 21 DE ABRIL 2001.