



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 853**

51 Int. Cl.:
C08L 91/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04720447 .4**

96 Fecha de presentación : **12.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1608707**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Proceso para la aplicación de emulsiones de cera acuosas.**

30 Prioridad: **17.03.2003 US 388548**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.06.2009

73 Titular/es: **HRD Corp.**
P.O. Drawer 450267
Houston, Texas 77245, US

72 Inventor/es: **Hassan, Abbas y**
Borsinger, Gregory

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 322 853 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la aplicación de emulsiones de cera acuosas.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

Las emulsiones preparadas con una cera derivada de fuentes vegetales presenta una cierta variedad de aplicaciones, como por ejemplo, para revestir productos de fibra de celulosa, tales como el papel y la madera, para que sean resistentes a la humedad y para que puedan ser usados con artículos de láminas de yeso. Estas emulsiones se usan como revestimiento en frutas para mejorar la resistencia a la humedad. Las emulsiones se componen de agua, cera vegetal y un agente tensoactivo. Las ceras vegetales derivadas de fuentes tales como el aceite de ricino, de palma o de soja contienen triglicéridos con un punto de fusión entre 136-200 grados F. Los contenidos sólidos de la emulsión pueden llegar a ser un 45% sólidos, basado en el peso total de la emulsión.

2. Descripción de técnicas afines

Las emulsiones a base de cera son usadas en numerosas aplicaciones industriales, por ejemplo, para cubrir productos de fibra de celulosa tales como papel, cartón corrugado, papel de embalaje, cartón para cajas y similares, para conferir al producto resistencia a la humedad. Generalmente las emulsiones de cera contienen entre un 15% y un 40% (en peso) de cera, y entre un 5% a un 25% de agente tensoactivo añadido según el peso de la cera. Las emulsiones se usan en lugar de la cera fundida por la facilidad de manejo, de aplicación y por la capacidad de hacer formulas con otros ingredientes de base acuosa. Una vez preparada, una emulsión puede mantenerse estable (i.e., no se separará en sus componentes) por un tiempo prolongado. Los beneficios de este proceso son varios - por ejemplo la estabilidad lo hace posible el despacho de la emulsión desde el manufacturero al usuario final, el almacenaje y su uso en aplicaciones particulares. En cambio, la aplicación de cera fundida requiere que la misma sea derretida según se necesite, y se debe mantener y aplicar en el estado de fusión.

Típicamente, las emulsiones de cera se manufacturan en reactores batch o con un homogenizador. Es importante que el equipo usado para preparar las emulsiones sea capaz de provocar la agitación de los reactantes para lograr una mezcla perfecta, y que tenga los controles de temperatura adecuados para mantener el calentamiento y enfriamiento adecuados de los reactante y de los productos. Es sabido que, en general, el uso de un homogenizador surte efecto sobre un porcentaje mayor de sólidos en el producto de emulsión final respecto a los obtenidos con emulsiones preparadas en reactores batch con sistema de agitación convencional. Ambos equipos han sido usados con éxito para manufacturar las emulsiones de este invento.

Es aconsejable usar una emulsión que tenga un contenido de sólidos de cera suficientemente conveniente para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, cuando artículos tales como, productos de papel, frutas o fármacos, son tratados con cera, es deseable minimizar el tiempo de secado del producto tratado, y un modo de lograr este objetivo es con el uso de una emulsión que contenga un alto contenido de sólidos de cera. En esas instancias en las cuales las emulsiones tengan que ser transportadas por largas distancias, reducir el volumen ayuda a reducir los costos de transporte. Las emulsiones a base de agua se prefieren sobre las emulsiones (o dispersiones) de cera a base de solventes orgánicos por su potencial de contaminación del ambiente o por sus efectos adversos sobre la salud y la seguridad.

Las emulsiones a base de cera son típicamente formuladas para que tengan una cierta carga iónica, para que la emulsión sea generalmente compatible con otros ingredientes que serán mezclados con la emulsión de cera en un segundo momento. Las emulsiones de cera pueden ser tanto aniónicas, no iónicas o catiónicas dependiendo del emulsionante, generalmente un agente tensoactivo como el surfactante, usado para hacer la emulsión de cera.

Las ceras que serán emulsionadas deben tener algún grupo funcional, como caboxilio, ácido o grupos de ésteres adheridos al polímero de cera. En el proceso de emulsificación estos grupos funcionales son saponificados para que sean más hidrófilos, por consiguiente que permitan que el surfactante escogido forme una micela alrededor de la cera. Algunas de las bases usadas comúnmente para saponificar los grupos funcionales de la cera son el hidróxido de potasio (KOH), el hidróxido de sodio (NaOH) y las aminas, tales como la amoníaca, la dietilamina ("DEA") y otros derivados de aminas. Para la preparación de ciertos tipos de emulsiones se usan ácidos, como el ácido acético glacial o similares para modificar los grupos funcionales. La cantidad de grupos funcionales que se deben modificar para poder formar una emulsión estable puede variar en función de las características de la cera, como su peso molecular y la cantidad de bifurcaciones en cadena. Generalmente, una cera con un índice de saponificación mínimo de 20-30 mg KOH/g de cera puede ser fácilmente emulsionada. El valor o índice de saponificación representa la cantidad, en miligramos, de KOH, que reacciona con un gramo de cera sometida a temperaturas elevadas, e indica la cantidad de ácido carboxílico, más cualquier éster que pudiera haber sido saponificado. Este valor y el índice de acidez descritos a continuación proveen una indicación del ácido carboxílico y del éster contenido en la cera. El ASTM D1387 es un ejemplo de cómo se determina un índice de saponificación. El ASTM D1386 representa un método para determinar el índice de acidez; la cantidad, en miligramos, de KOH necesaria para neutralizar un gramo de cera, que indica la cantidad de ácido carboxílico presente.

ES 2 322 853 T3

Comúnmente, una primera etapa en el proceso de emulsificación es la de disolver la cera (a través de calentamiento cuando sea necesario) y añadir suficiente base para saponificar la cantidad deseada de grupos funcionales de la cera. Se añade el surfactante y se permite que se forme la emulsión sometiénola a agitación. Si se usa un homogenizador para manufacturar la emulsión, la acción de cizallamiento del homogenizador afectará también el tamaño de las partículas de la emulsión de cera. La saponificación de la cera es menos crítica cuando las emulsiones son preparadas usando un homogenizador, por los beneficios del cizallamiento mecánico de la cera. En general, las emulsiones más estables (generalmente aquellas que tienen las partículas más pequeñas) se producen con una combinación de saponificación y buen mezclado.

Los parámetros que usualmente caracterizan la calidad de la emulsión una vez formada incluyen la transparencia y la estabilidad de la emulsión. La estabilidad generalmente se mide como el grado de separación de la emulsión de sus componentes a lo largo del tiempo.

La dureza, definida como ASTM D1321 y ASTM D-5, se relaciona con la distancia (en décimas de milímetros, dmm) que recorre una aguja específica penetrando una cera, sometida a un determinado peso y a una determinada temperatura. Una cera “blanda” posee propiedades de dureza de >10 mm de penetración, y se considera que sea “menos” útil, mientras que las ceras con un índice de dureza de <10 mm de penetración son consideradas más útiles para estas preparaciones.

El color de una preparación de cera específica varía de lote a lote, aún siendo de la misma cera. Factores tales como la velocidad de enfriamiento de la cera, la cantidad de aire ocluido y el acabado de la superficie afectan en general el color del preparado de cera solidificada. Generalmente, el color de la cera se determina en una preparación de cera fundida, usando ya sea el método ASTM D1500 (Gardner) o el ASTM D156 (Seybolt). El método ASTM D1500 se usa generalmente para medir colores en la gama entre el marrón oscuro al blanco opaco, mientras que el ASTM D156 se usa para medir gamas desde el blanco opaco hasta los blancos puros.

Para aplicaciones tales como revestimiento de alimentos y de tabletas farmacéuticas, es conveniente usar ceras que se caractericen por tener un nivel de dureza de poca penetración y buenas características de color (hacia el extremo de los blancos en la escala de colores, y alejándose del extremo de los marrones).

Es común que las emulsiones de cera se usan en una manera aparte - es decir que se pueda ocupar solas, o en combinación con otros ingredientes cuando se usan para revestir papel, cartón, papel de forro para interior de cajas, u otros productos, para que sean resistentes a la humedad. Generalmente, los alimentos tales como pescado, o vegetales, como el brócoli, por ejemplo, se empaquetan y se despachan in cajas de cartón recubiertas de cera. Estos revestimientos de cera ayudan a mantener la resistencia y la integridad del embalaje cuando se encuentra en ambientes húmedos, así como cuando hay hielo en el paquete, durante el transporte en vehículos refrigerados y en ambientes de almacenaje refrigerados. En función del uso final, el revestimiento de cera también afecta otras propiedades del producto de papel terminado, como por ejemplo, su brillantez, resistencia al deslizamiento e aptitud para la impresión tipográfica en o del producto de papel terminado. Una vez el embalaje ha sido usado, generalmente se deshecha.

Hay una tendencia en aumento, tanto a nivel nacional como internacional, de reciclar los artículos de papel una vez el artículo contenido ha sido usado, y el embalaje ha sido tirado por el consumidor. Sin embargo, en el proceso de reciclaje el revestimiento de cera tiende a formar lo que se conoce en al industria como “engomados” y “pegajosos”, cuya presencia causa problemas a los equipos de reciclaje. Este problema es tan frecuente que en algunos lugares se requiere que los artículos de papel revestidos de cera se excluyan del proceso de reciclaje. De consecuencia, estos artículos se separan y, en vez de reciclarlos, se envían a incinerar o se tiran en vertederos. Se han propuesto y usado técnicas alternativas para minimizar la contaminación del proceso de reciclaje, inclusive el uso de aditivos añadidos a la cera (Patente EE.UU. números 6,255,375 y 6,273,993 a Michelman, Patente EE.UU. número 6,416,620 a Narancic y otros; Patente EE.UU. número 6,053,439 a Locke y otros). Pero ninguna de estas propuestas ha sido aceptada universalmente como la solución a los problemas asociados con la cera en el proceso de reciclaje.

Compañías petrolíferas como CITGO, ExxonMobil, Shell Oil y otras se encuentran entre las fuentes comerciales de ceras derivadas del petróleo. La mayor parte de estas ceras son derivadas del proceso de refinamiento de aceites lubricantes, en el que la cera viene separada de las reservas del aceite lubricante y viene refinada en varios fragmentos de cera, incluyendo parafinas y ceras microcristalinas. Otras fuentes comerciales de cera comprenden fabricantes de productos químicos como la Astor Wax, IGI y Moore & Munger, que suministran cera para aplicaciones del estado de la técnica; frecuentemente estas ceras son revendidas por las compañías petrolíferas en el estado en que se encuentran, y/o formuladas y re-empaquetadas para cumplir necesidades específicas de los clientes. Otros suplidores comerciales, como Michelman (Ohio) y ChemCore (New York), frecuentemente llamados también “casas de emulsiones”, convierten varias ceras en emulsiones usadas para revestimiento y otras aplicaciones.

El estado de la técnica describe el uso de ceras derivadas de petróleo y ceras sintéticas para su incorporación en emulsiones, pero no menciona el uso de ceras derivadas de vegetales en emulsiones. Dado que el suministro mundial de petróleo es limitado, y se ha ido reduciendo, existe una necesidad reconocida desde hace tiempo de encontrar alternativas a los productos derivados del petróleo, tales como las ceras de petróleo, que se obtienen de recursos naturales limitados y cuyos suministros han disminuido. Dado que las emulsiones de cera se usan frecuentemente en aplicaciones de empaquetamiento de alimentos, por seguridad, es aconsejable que la cera tenga las mismas propiedades de calidad de los alimentos. También existe una necesidad reconocida desde hace tiempo de usar, para las emulsiones,

ES 2 322 853 T3

5 materiales de derivados orgánicos, que puedan ser fácilmente reciclados en el ambiente sin los efectos adversos a largo término, como, por ejemplo, se sabe que el cartón corrugado que contiene revestimientos a base de cera y adhesivos es difícil de reciclar. Por lo tanto, existe una necesidad de usar ceras cuyas propiedades sean similares a las ceras derivadas del petróleo o las sintéticas usadas en la formulación de emulsiones. Debido al gran volumen de ceras consumidas en estas aplicaciones, se prefiere que los compuestos se puedan conseguir fácilmente. Tanto desde el punto de vista del suministro como del recurso natural, se prefiere que los compuestos se obtengan de una fuente preferiblemente renovable, tales como los extractos de plantas. Por lo tanto es recomendable tener ceras que no tengan que ser importadas y que puedan ser producidas a un costo competitivo con el de las ceras derivadas del petróleo, como las parafinas y las ceras microcristalinas.

10 Existe una necesidad de una cera que se pueda convertir en emulsiones aniónicas, no iónicas o catiónicas, que tengan un punto de fusión relativamente alto, baja viscosidad, buenas propiedades de barrera contra la humedad y que sean térmicamente estables. También es conveniente tener una cera que se pueda obtener de fuentes renovables, como las plantas, en vez de ser a base de petróleo, por las cuestiones antes mencionadas relativas a los suministros de petróleo. Las ceras usadas en el presente invento cumplen con estos requisitos.

15 El presente invento guarda relación con emulsiones preparadas usando ceras vegetales compuestas de triglicéridos y que tienen un punto de fusión de entre 136-200 grados F (50-96 grados C). Estas emulsiones de cera se usan en una variedad de aplicaciones, incluyendo papel y madera de cobertura, en aplicaciones de productos para abrillantar pisos y cosméticos, en tintas, pinturas y adhesivos; y en revestimiento para frutos, y en productos de yeso, para mejorar la resistencia a la humedad.

20 El presente invento guarda relación con una familia de ceras originadas por medio de la hidrogenación de uno o más aceites vegetales. Al hidrogenar los aceites hasta niveles elevados, las propiedades de los aceites se modifican y se convierten en un producto similar a la cera, con puntos de fusión elevados, baja viscosidad y buena dureza. Las ceras del presente invento son únicas ya que poseen una elevada proporción de grupos funcionales. Modificando una porción de los grupos funcionales de estas ceras es posible emulsionarlas fácilmente. Además, inesperadamente, se ha descubierto que las ceras de este invento también pueden ser recicladas fácilmente debido a la capacidad de saponificar aún más los grupos funcionales en la cera, lo que hace que la cera sea más hidrófila. Otro descubrimiento inesperado es la capacidad de las ceras saponificadas de ayudar a separar tintas y escorias de adhesivos durante el proceso de reciclaje debido a la relativa baja densidad de las ceras y a su capacidad de flotar y transportar la tinta, las adhesivos y los desperdicios con la cera.

25 Las emulsiones de cera están compuestas fundamentalmente de agua, un agente tensoactivo (que bien puede ser aniónico, no iónico o catiónico, en función de las propiedades deseadas para una emulsión en particular) y un ácido o una base (frecuentemente escogida entre KOH, NaOH, u otra entre la variedad de aminas). Otros ingredientes, tales como biocidas o estabilizadores, pueden ser añadidos ya que son bien conocidos por aquellos versados en el estado de la técnica. Los biocidas y/o agentes antimicrobianos pueden ser añadidos a la emulsión, y la opción entre uno y otro depende en general del uso final de la emulsión. Parabenos tales como metílico, etilo de ácido hidróxido parabenoico, o compuestos de amonio cuaternario, son algunos de los biocidas que se pueden usar entre los compuestos conocidos entre los versados en la técnica.

30 Dado que las ceras usadas en la preparación del presente invento son de origen orgánica, están disponibles fácilmente, se consideran generalmente seguras y tienen puntos relativamente altos de fusión y buena dureza y color, pueden ser usadas en lugar de ceras sintéticas menos deseables (a menudo derivadas del petróleo, como el polietileno) o en lugar de otras ceras orgánicas menos disponibles, como por ejemplo la carnauba y la montán.

35 Además, un beneficio importante es una calidad que se permite que las ceras empleadas en el presente invento pueden ser fácilmente removidas de los artículos, tales como cartones y papel, a los que se les ha aplicado. La remoción se hace bajo lo que se considera condiciones normales para el reciclaje del papel (en una dispersión alcalina acuosa caliente con agitación), porque estas ceras han sido fácilmente modificadas. Además, los inventores han encontrado que a causa de la relativa baja densidad de las ceras empleadas en el presente invento, mejora la separación de tintas y otros tipos de desperdicios durante el proceso de reciclaje según la cera flota alejándose del papel, cargando tintas y otros desperdicios de reciclaje junto a ella, permitiendo que se recojan y se remuevan fácilmente durante el proceso de reciclaje del papel. La fácil extracción de estas ceras de los artículos tratados hace que las emulsiones que las contienen sean apropiadas para aplicaciones en textiles, donde sea necesario la lubricación y/o las propiedades de apresto de la cera, como en el proceso de hilado y/o del tejido de las fibras; o en aquellos casos en los cuales su extracción es aconsejable en una fase más tardía, como durante la teñidura o el calibrado. La biodegradabilidad de estas nuevas ceras las hacen particularmente aptas para ser descargadas en plantas de tratamiento capaces de manejar materiales naturales orgánicos. Se ha demostrado que la aplicación en las frutas de esta nueva emulsión de cera aporta beneficios por su capacidad de reducir la pérdida de humedad y de extender la vida en la estantería del producto.

40 El presente invento describe ceras orgánicas que han sido usadas para formular emulsiones. Las ceras disponibles comercialmente son las ceras de triglicéridos elevados, derivadas del procesamiento del aceite natural que contienen materias primas tales como semillas de soja, palma, ricino, canola u otros cultivos de los cuales se obtiene aceite. Aceites vegetales con diferentes grados de hidrogenación se usan en la industria de alimentos. Para cocinar, se prefieren los aceites no-saturados. Las ceras altamente hidrogenadas usadas en el presente invento, aunque disponibles

ES 2 322 853 T3

comercialmente, no se producen ni se usan mucho a causa del uso limitado en la industria de alimentos. Las ceras usadas en el presente invento están disponibles comercialmente. Los materiales son procesados y suministrados por Archer Daniels Midland (Decatur III) designados por su número de producto 86-197-0, Cargill Incorporated (Wayzata, MN) designado por su número de producto 800mrcs0000u y otras fuentes bajo el nombre genérico de “aceite de soja hidrogenada”. El aceite de palma fue suministrado por Custom Shortening & Oils (Richmond, VA) y fue designado como su producto Master Chef Stable Flake-P. La mezcla de aceite de ricino hidrogenado y cera de soja se obtuvo de la Abetic Group (Colombus, OH), una licuadora y un formulador de ceras derivadas de aceites vegetales fueron vendidos bajo la marca registrada STEROTEX®.

De las ceras vegetales renovables, seguras para el ambiente, detalladas en el estado de la técnica, se pueden obtener emulsiones estables y económicas, convenientes para alimentos, productos médicos y otras aplicaciones.

El USA 5 403 392 revela una composición cera-agua basada en tristearina, cera de ricino, cera de candelilla, cera del fruto de *Larus nobilis* que puede contener un estabilizador desde 0.05 a 5 de peso-%. La tristearina se cita como una cera de origen natural, totalmente hidrogenada, i.e. la cantidad de yoduro es 0. La tristearina puesta en evidencia exhibe un punto de fusión que va de 55 a 72 grados C. La emulsión puesta en evidencia contiene cerca de 33 peso-% de cera, 66 peso-% de agua y .4 peso-% de estabilizador.

El GB 915 759 pone en evidencia una emulsión agua-cera de ceras vegetales, donde se obtiene un contenido sólido de 24 peso-% preparado añadiendo ácido acético glacial durante la preparación del surfactante. No se ha revelado la cantidad de yoduro en la cera de palma ni en la cera de abeja. Por lo tanto se asume que se encuentra entre 37-54 y 6-13 respectivamente.

El WO 87/04070 pone en evidencia una emulsión agua-cera que comprende 19.5 peso-% de aceite de semillas de algodón parcialmente hidrogenadas, 77.8 peso-% de agua y 1.2 peso-% de polisorbitán. Normalmente, el aceite de semilla de algodón nativo tiene una cantidad de yoduro cerca de 105.

Resumen del invento

Uno de los objetivos del presente invento es de proveer un proceso para que los productos de fibras celulósicas sean resistentes a la humedad, un proceso para la extracción de humedad de un producto de fibras celulósicas y un proceso para retrasar la tasa de pérdida de humedad de las frutas usando una emulsión según definida en las afirmaciones remitidas.

Los objetivos expuestos a continuación necesitan ser tomados en consideración en el contexto del proceso determinado.

Otro objetivo del presente invento es de proveer una serie de emulsiones, preparadas usando ceras estables derivadas de vegetales.

Otro objetivo del presente invento es de proveer una emulsión a base de cera que pueda ser sucesivamente aplicada a artículos tales como papel, cartón, papel de revestimiento de cajas, otros artículos de celulosa y similares, para que sean resistentes a la humedad, para usarse en embalajes, tanto por los consumidores como para otras aplicaciones industriales.

Otro objetivo del presente invento es de proveer una composición que pueda ser incorporada a las formulaciones de emulsiones basadas en cera, como sustituto de las ceras derivadas del petróleo usadas actualmente en muchas de esas formulaciones.

Otro objetivo aún del presente invento es de proveer una composición que cuando incorporada a las formulaciones de emulsiones a base de cera sea compatible con los otros componentes de las formulaciones y que forme una emulsión estable.

Otro objetivo aún del presente invento es de proveer una composición, que cuando formulada en una emulsión usada para cubrir papel u otros productos de celulosa, y cuya formula de revestimiento se aplique a un artículo con el propósito de que la superficie sea resistente a la humedad, el revestimiento tenga características de comportamiento similares a las de las formulaciones de emulsión convencionales basadas en ceras preparadas usando cera derivadas del petróleo.

Otro objetivo aún del presente invento es proveer una composición que pueda producirse de fuentes renovables en lugar composiciones basadas en petróleo no renovable.

Otro objetivo también del presente invento es de proveer una composición de origen orgánico que sea más económica y, por lo tanto, que pueda reemplazar otras fuentes orgánicas de ceras más costosas y menos disponibles, tales como la carnauba, en aplicaciones que impliquen el revestimiento artículos de celulosa y otros productos.

Otro objetivo también del presente invento es de proveer una composición de origen orgánico que sea más económica y, por lo tanto, que pueda reemplazar otras fuentes naturales de ceras más costosas y menos disponibles, tales

ES 2 322 853 T3

como la carnauba, en aplicaciones que impliquen el revestimiento de frutos para reducir la pérdida de humedad y extender la vida en la estantería de los productos.

5 Aún otro objetivo del presente invento es de proveer una composición que pueda derivarse de una fuente renovable y que pueda producirse en modo económico.

Otro objetivo también del presente invento es de proveer una composición para usarse con embalajes y revestimientos de alimentos y cuyas propiedades se consideren seguras por la Administración de Drogas y Alimentos.

10 Inesperadamente, los presentes inventores han descubierto que los aceites altamente hidrogenados tales como el de palma y el de semillas de soja pueden ser convertidos en un cera que puede usarse eficazmente como sustituto de las ceras convencionales de petróleo y sintéticas, en formulaciones de cera basadas en compuestos de emulsión.

15 El presente invento incluye aceites vegetales altamente hidrogenados (derivados de fuentes tales como palma, semillas de soja, maíz, ricino, canola y otros) que tienen propiedades similares a las de la cera y que pueden ser formulados en emulsiones de agua usando métodos de emulsificación para producir emulsiones que tengan características de barreras a la húmeda y revestimiento similares a las formulaciones de emulsiones que contienen ceras derivadas del petróleo. Las innovadoras ceras, obtenidas de fuentes naturales y renovables, han sido emulsionadas bajo condiciones aniónicas, catiónicas y no-iónicas, produciendo emulsiones con contenidos sólidos de hasta cerca de 45% de sólidos. 20 Las ceras de soja y de palma están formadas esencialmente de aceite hidrogenado que contiene >90% de triglicéridos y cuyos componentes de ácidos grasos libres incluyen ácido palmítico y ácido esteárico, siendo este último (C 18) el más predominante (>50%). La cera de ricino, en contraste, contiene cerca del 1% de ácido esteárico, siendo el ácido ricinoleico su mayor componente (aproximadamente el 90%). Las composiciones de la cera tienen un índice de yoduro bajo (entre 2-5), y un punto de fusión de entre aproximadamente 48-85 grados C (120-185 grados F) (Punto de Fusión de Mettler). Los componentes de la cera del presente invento también pueden ser usados como aditivo (como un revestimiento) en la manufactura de productos fibrosos celulósicos, tales como cajas de cartón cubiertas de cera, que pueden ser recicladas más fácilmente que las cajas preparadas usando ceras convencionales. Cuando usada para cubrir artículos fibrosos celulósicos, tales como el cartón, el comportamiento de la emulsión era similar al de las emulsiones que contienen ceras derivadas de petróleo. Las emulsiones de cera del presente invento también pueden ser 30 usadas por sí solas o en combinación con otros ingredientes como revestimiento para reducir la pérdida de humedad o para aumentar la vida en estanterías de alimentos tales como frutos u otros alimentos. Las novedosas ceras se usan en alternativa a las derivadas del petróleo, u otras ceras orgánicas más costosas, en la manufactura de emulsiones usadas en revestimientos, barnices, adhesivos, productos de papel, cartón y otras operaciones de manufactura.

35 **Breve descripción de los diseños**

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra el proceso de manufactura de los aceites hidrogenados.

40 La Figura 2 ilustra los efectos sobre la pérdida de peso del revestimiento de frutas cítricas con una emulsión a base de cera de soja.

Descripción detallada de características físicas preferidas

45 El presente invento describe emulsiones preparadas usando una composición de cera derivada de plantas, que pueden ser usadas como una alternativa a las ceras derivadas del petróleo. Más en detalle, el presente invento describe emulsiones de cera a agua, preparadas con una combinación derivada de plantas. Dado que las ceras usadas en el presente invento pueden ser producidas en modo económico de fuentes renovables, las mismas pueden también sustituir otras fuentes de origen orgánico, pero más costosas, para producir ceras, revestimientos que contienen derivados de petróleo o ceras sintéticas, o propiedades de ceras naturales poco disponibles tales como la carnauba (ver Tabla 3), en 50 varias aplicaciones que describiremos aquí.

Las ceras sintéticas y naturales son usadas exhaustivamente en un amplio sector de industrias, incluyendo, pero no limitadas a, industrias cosméticas, de comestibles, de lubricantes, de higiene personal, farmacéuticas, y de esmaltes para uso de los consumidores e industriales, como por ejemplo ceras para pisos. Otros usos incluyen la suavización y 55 la calibración de textiles, revestimiento de frutos, tintes y pinturas a base de agua, revestimientos de construcción tales como paneles de yeso, paneles de aglomerado, productos de papel tales como cartón corrugado, cartón para cajas, papel para la manufactura de cartón corrugado, laminados y revestimiento de fertilizantes.

60 El término cera se usa para denotar una amplia clase de ésteres orgánicos y componentes de cera que abarcan una variedad de estructuras químicas y exhiben una amplia gama de temperaturas de fusión. Con frecuencia se puede mencionar el mismo compuesto como “cera”, “grasa” o “aceite”, en función de la temperatura del ambiente. Con cualquier nombre se le llame, la elección de una cera para una aplicación en particular frecuentemente está determinada ya sea porque es un líquido o un sólido a la temperatura del producto con el cual se va a usar. A menudo es necesario purificar exhaustivamente y modificar químicamente una cera para que sea útil para un dado propósito. A pesar de 65 estos esfuerzos de modificación, muchas de las características físicas de las ceras impedirán que las mismas sean usadas con éxito, o requerirá que se emprendan tratamientos exhaustivos y, frecuentemente, costosos para hacer que el producto sea utilizable comercialmente.

ES 2 322 853 T3

Los triglicéridos son ésteres de ácido graso de glicerol. El modo en que será usado aquí, el término “ácidos grasos libres” se referirá a un ácido graso que no está covalentemente unido a través de un enlace del éster al glicerol. El término “componente de ácido graso” será usado para describir un ácido graso que está covalentemente unido a través de un enlace del éster al glicerol.

5

Los ácidos carboxílicos de origen orgánico (“ácidos grasos”) y sus derivados, siendo el más común los derivados del glicerilo, en el cual están esterificados los tres grupos de hidroxil de la molécula de glicerol con un ácido carboxílico, son usados comercialmente. Los ácidos carboxílicos pueden ser saturados o no-saturados. Los tri-glicerol sustituidos (triglicéridos, también mencionados como triacilglicerol) son componentes importantes de las grasas, aceites y ceras de la mayor parte de animales y plantas. Cuando los tres grupos de hidroxil de una molécula de glicerol han sido esterizados con el mismo ácido graso se le llama triglicérido monoácido. El referirse a los triglicéridos como “ceras”, “grasas” o “aceites” depende de la longitud de la cadena de los ácidos esterizados y su grado de saturación o no-saturación, así como de la temperatura del ambiente en el cual fue realizada la caracterización. Generalmente, a mayor grado de saturación y a mayor longitud de la cadena de ácidos esterizados, más alto será el punto de fusión de los triglicéridos.

15

Muchos triglicéridos usados comercialmente son ácidos grasos libres obtenidos preferiblemente de plantas, incluyendo semillas de soja, canola, semillas de algodón, maíz, crambe, semillas de lino, palma, cacahuetes, cártamo, aceites de soja y de girasol. Los triglicéridos se usan después de haber sido refinados usando métodos conocidos por aquellos diestros en la técnica, métodos tales como, pero no limitados a, la extracción del solvente de la biomasa de plantas usando solventes alifáticos para obtener triglicéridos de plantas. Una subsiguiente purificación adicional puede conllevar destilación, cristalización fraccional, desengomado, blanqueo y extracción por vapor. Los triglicéridos obtenidos están hidrogenados parcial o totalmente. Además, los ácidos grasos pueden ser obtenidos por hidrólisis de triglicéridos naturales (e.g. hidrólisis alcalina seguida por métodos de purificación conocidos en la técnica, incluyendo destilación y extracción por vapor), o por síntesis de alcoholes grasos de petroquímica. Los ácidos grasos libres, triglicéridos y similares también pueden ser obtenidos de fuentes comerciales, tales como Cargill, Archer Daniles Midland y Central Soya.

20

En el presente invento, los ácidos grasos libres y los componentes ácidos de los triglicéridos son saturados, y tienen una cadena con longitudes variadas. Los ácidos grasos libres y los componentes ácidos de los triglicéridos pueden ser no-saturados, siempre que la composición del revestimiento haya de ser un sólido a la temperatura en la cual dicho revestimiento se use. Las propiedades de los ácidos grasos libres / combinación de triglicéridos, tales como el punto de fusión, varía en función de la longitud de la cadena, del grado de saturación de los ácidos grasos libres y de los componentes de los ácidos grasos de los triglicéridos. Por ejemplo, según disminuye el grado de saturación, disminuye el punto de fusión. Igualmente, según disminuye la longitud de la cadena, disminuye también el punto de fusión. Los ácidos grasos libres preferidos son los saturados tales como, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido araquídico y ácido behénico. El ácido esteárico (un ácido graso saturado C18) es el preferido. El ácido ricinoleico ((9Z, 12R)-12-Hidroxi-9-ácido octadecenoico) es ácido graso hidróxico C18. El ácido ricinoleico es el componente principal del aceite de ricino y de la cera de ricino, que contiene menores concentraciones de ácidos oleicos, linoleicos y plamíticos, como será descrito a continuación.

25

El índice del yoduro (“I.V.”) también conocido como índice de yoduro, es una medida del grado de saturación o instauración de un compuesto. El índice del yoduro mide la cantidad de yoduro absorbido en un determinado momento por un compuesto o mezcla. Cuando se usa en referencia a un material insaturado, como el aceite vegetal, el IV es por lo tanto una medida de la instauración, o la cantidad de los enlaces dobles, del compuesto o mezcla.

30

Los aceites vegetales o las grasas animales pueden ser hidrogenadas sistemáticamente usando métodos que los versados en la técnica saben que tienen índices de yoduro bajos o muy bajos. Las grasas orgánicas compuestas de triglicéridos saturados (como el aceite de palma o las grasas fraccionadas) pueden ser usadas solas o en formulaciones mezcladas con adhesivos/laminados para alcanzar una mejor tolerancia al agua para los materiales compuestos (Patente UU.EE. 6,277,310). El principal componente de las plantas de aceite son los triglicéridos.

35

Los triglicéridos saturados que tienen un índice de yoduro bajo (entre cerca de 0 a cerca de 70, con una preferencia de índice de yoduro de entre 0 y cerca de 30) y pueden ser producidos por medio de hidrogenación de aceites comerciales, tales como aceite de semillas de soja, estearina de soja, estearina, maíz, semillas de algodón, nabo, canola, semillas de girasol, palma, palmillo, coco, crambe, semillas de lino, cacahuetes, tall oil y aceite de pescado; o de grasas como grasas animales, incluyendo tocino y sebo, o una combinación de estos. Estos aceites pueden ser producidos también en plantas de ingeniería genética para obtener aceites con bajo IV y un alto porcentaje de ácidos grasos.

40

Comúnmente, las grasas se fraccionan a través de un proceso conocido como “invernación” en la que la mezcla se enfría por un cierto periodo de tiempo, suficientemente largo que permita que los fragmentos más duros de las grasas se cristalicen. Tras el enfriamiento se pasa a la filtración, en el que los fragmentos más duros son retenidos en una torta de cachaza. Estos fragmentos más duros tienen un índice de yoduro más bajo y, por lo tanto, un punto de fusión más alto que el punto de fusión de la grasa de la cual ha sido separada. Por lo tanto, la invernación puede ser usada como una fuente para disminuir las grasas IV.

45

El proceso de invernación se usa generalmente para fraccionar grasas animales, y puede por lo tanto producir una variedad de fragmentos de grasa animal con diferentes índices de yoduro, y, de consecuencia, diferentes propiedades

ES 2 322 853 T3

químicas. Estos fragmentos pueden ser mezclados con ácidos grasos y ácidos grasos libres obtenidos de otras fuentes, tales como extractos de las plantas o vegetales antes mencionadas.

Las emulsiones de cera se usan rutinariamente en la manufactura de cartón corrugado, cajas y productos semejantes. También se usan en artículos diferentes, tales como cera abrillantadora de suelos, suavizante y apresto de textiles, recubrimiento de frutas, formulaciones cosméticas, tintes y pinturas a base de agua, manufactura de yeso y revestimiento de fertilizantes. En muchas de estas aplicaciones las propiedades de la barrera de humedad del vapor de la cera son discriminantes para el desempeño. Se ha demostrado que las ceras del presente invento tienen propiedades de la barrera de humedad del vapor comparables a los de la cera de parafina (Ver Tabla 5).

Las emulsiones son usadas en diferentes niveles de concentración y de aditamentos en función de la aplicación. Para revestimiento de frutas, por ejemplo, la cera puede contener una preponderancia de formulación que frecuentemente incluye también laca, para darle brillo a la fruta. En aplicaciones para papel, o cuando se usa con otros productos de fibra de celulosa, las emulsiones de cera pueden ser usada puras, i.e., sin diluir, o pueden ser diluidas, si incorporadas a una formulación de revestimiento o de apresto. La carga iónica deseable es usualmente relacionada con su aplicación. En textiles, por ejemplo, las emulsiones de cera catiónicas tienen una mayor afinidad con las fibras que las emulsiones aniónicas o no-iónicas, y las emulsiones catiónicas generalmente se usan para ayudar en el recogido de la cera de las fibras/tejidos. Los surfactantes, o agentes tensoactivos, también llamados emulsionantes, pueden incluir etoxilato de nonilfenol y otros etoxilatos disponibles en suplidores comerciales. Algunos ejemplos incluyen etoxilatos de alcohol, etoxilatos alquílicos, etoxilato de fenol alquílico, etoxilatos de octilfenol y similares. Otros surfactantes, tales como un cierto número de ésteres de ácidos grasos, pueden ser usados, por ejemplo, pero no limitados a, ésteres de glicerol, ésteres de glicol de polietileno, ésteres del sorbitán y también ésteres grasos amidados, como las aminas de sebo.

Los surfactantes no-iónicos que pueden ser empleados incluyen etoxilato de nonilfenol, como los vendidos bajo la marca registrada IGEPAL® (Rhodia, Inc., Cranbury, NJ), tales como IGEPAL®CO-630 (CAS nr. 68412-54-4) o POLYSTEP® F-3 (Stepan Co., Northfield, IL), etoxilato de fenol alquílico, etoxilatos de octilfenol, tales como IGEPAL®CA series compuestos, etoxilato de decil alquílico; etoxilato de alcohol oleico; NONIDET NP-40 (CAS nr. 9016-45-9) y similares. Otros surfactantes no-iónicos que se pueden usar son una combinación de TOMADOL® 25-3/25-9 con HLB 10.5 (Tomah Chemical Corp. Milton, WI, una mezcla de surfactantes no-iónicos de etoxilato de alcohol linear) o una combinación de TERGITOL® 15-S-5/15-S-9 con HLB 10.5 (Dow Chemical, Midland MI).

Generalmente, los surfactantes a usarse tendrán una espectro específico de índices HLB (balance hidrófilo-lipófilo), y otros surfactantes con propiedades similares podrán servir de sustituto.

Los surfactantes catiónicos incluyen imidazolina, dietilamina, o aminas etoxilatas, tales como aminas de sebo TAM-5 o TAM-15. El surfactante a usarse tendrá un espectro específico de índices HLB, y otros surfactantes con propiedades similares podrán servir de sustituto.

Ciertos surfactantes usados para remover tinta del papel, incluyen los del grupo de ANTAROX® (Rhodia, Inc., Cranbury, NJ). Estos compuestos comprenden dispersantes no-iónicos, copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno, óxido de nonilfenoletileno - óxidos de propileno, y poloxameres. Compañías como ONDEO Nalco de Naperville, Illinois también suplen surfactantes mezclados a la medida para cumplir con las necesidades de extracción y vacío de tinta para clientes específicos.

El presente invento guarda relación con las emulsiones preparadas usando una cera vegetal que contiene triglicéridos, y que tiene un punto de fusión de 136-200 grados F. El presente invento emplea un triglicérido hidrogenado cuyo índice de yoduro se acerca al cero, haciendo que el triglicérido sea más estable térmicamente. Los triglicéridos pueden ser escogidos entre aquellos que tengan un índice de yoduro entre 0-30, pero se prefiere un triglicérido con un índice de yoduro entre 2-5.

Las emulsiones de cera están compuestas principalmente de agua, un agente tensoactivo (que será catiónico, no-iónico o aniónico, en función de las propiedades deseadas para una emulsión en particular) y, ya sea un ácido o una base (con frecuencia escogidos entre KOH, NaOH, o una de las variedades de amino, como previamente descrito).

Es posible añadir otros ingredientes a la emulsión, tales como biocidas y otros estabilizadores y estos agentes son conocidos por aquellos versados en la técnica. Los biocidas y/o agentes antimicrobianos pueden ser añadidos a la emulsión, y la selección de un particular biocida o de un antimicrobiano depende del uso final de la emulsión. Parabenes tales como metílico o etilo de ácido hidróxico ácido parabenzoico, o compuestos de amonio cuaternario, son algunos de los biocidas, entre los compuestos conocidos entre los diestros en la técnica, que se pueden usar. Agentes neutralizantes y espesantes, estos también conocidos por los diestros en la técnica, se pueden añadir a las emulsiones del presente invento. En ocasiones se usan conservantes comunes, tales como el formaldehído, y están sujetos a la normativa de agencias reguladoras como la Administración de Drogas y Alimentos y la Agencia de Protección Ambiental.

Dado que las ceras usadas en la preparación del presente invento son de origen orgánico, son fácilmente disponibles, generalmente se les considera seguras y tienen unos puntos de fusión relativamente altos, buena dureza y color, pueden ser usadas en lugar de otras ceras sintéticas menos deseables (frecuentemente derivadas del petróleo, como el polietileno), o en lugar de otras ceras orgánicas menos disponibles, tales como, por ejemplo, la montán y carnauba.

ES 2 322 853 T3

El presente invento, a lo cual refiere esta explicación, es una cera orgánica para usarse en formulaciones de emulsiones a base de cera. El producto es un triglicérido alto disponible comercialmente, derivado del procesamiento de alimentos orgánicos con contenido de aceites, tales como semillas de soja, palma, ricino, canola y otros cultivos de los cuales se puede obtener aceite. Las ceras usadas en el presente invento son cera de aceite de palma y cera de semillas de soja, o una combinación de éstas junto a cera de ricino preparada de aceite hidrogenado. Los materiales son procesados y suministrados por Cas Chem (Bayonne, NJ), Archer Daniles Midland (Decatur, IL), designado por su número de producto 86-197-0, Cargill Incorporated (Wayzata, MN) designado por su número de producto 800mrsc0000u y otras fuentes, bajo el nombre genérico de "aceite de soja hidrogenado". El aceite de palma fue suministrado por Custom Shortening & Oils (Richmond, VA) y fue designado como su producto Master Chef Stable Flake-P. La cera de semillas de soja también es distribuida por Marcus Oil and Chemical Corp., Huston, TX bajo el nombre de Marcus Nat 155; estas ceras también pueden ser usadas como aditivos para alimentos.

Las propiedades de las ceras de soja y de palma están resumidas en las tablas 1 y 2, y se puede apreciar que estas ceras tienen un IV entre 5 y 2 respectivamente.

La cera de semillas de soja tiene un punto de fusión, según medido por el Punto de Fusión de Mettler, entre 48-85 grados C (120-186 grados F), mientras que la cera de aceite de palma está entre 57-62 grados C (136-142 grados F).

Las ceras de palma y de soja se caracterizan también por tener una viscosidad entre 10-200 cps a una temperatura de 99 grados C (210 grados F).

Tanto la cera de palma como la de soja contienen 98% de triglicéridos por peso con cantidades mínimas de ácidos grasos. Los triglicéridos se pueden saponificar agregándoles una base como la KOH para producir un índice de saponificación. Los índices de saponificación variarán principalmente en función de la longitud de la cadena de ácidos grasos, los que es a su vez una función de la fuente de la cera vegetal. Para la cera de soja y la palma hidrogenada el índice de la saponificación es usualmente en la escala entre 180-200 mg KOH/g (Tablas 1 y 2).

Cuando las ceras de palma y de soja fueron analizadas para ver su contenido de ácidos grasos usando método conocidos de Cromatografía de Gases Líquidos ("GLC"), se encontró que la cera de semillas de soja contiene entre 82-94% de ácido esteárico (C18:0), y entre 3-14% de ácido palmítico (C16:0). En comparación, la cera de aceite de palma contiene 55% de ácido esteárico (C18:0), 39.5% de ácido palmítico (C16:0), 1.1% de ácido mirístico (C14:0) y aproximadamente 1.0% de ácido oleico (C18:1).

La cera de ricino deriva del aceite de ricino en modo muy similar a cómo se preparan las ceras de soja y de palma de sus respectivos aceites. El aceite de ricino es un aceite orgánico obtenido de las semillas de la planta de ricino. El ricino es único entre todas las grasas y los aceites pues es el único aceite comercialmente importante constituido por cerca del 90% de ácido ricinoleico ((9Z, 12R)-12-hidroxioctadecanoico, un ácido graso hidroxilado no-saturado C18 que tiene un doble enlace en la posición 9-10 y un grupo hidroxilo en el duodécimo carbón). La composición ácida grasa del aceite de ricino se describe como 87% de ácido ricinoleico, 7% de ácido oleico, 3% de ácido linoleico, 2% de ácido palmítico, 1% de ácido esteárico, y cantidades mínimas de ácido dihidroestesteárico (The Merck Index, edición 13th, 2001, Mercks & Co. Inc. Whitehouse Station, NJ). India, China y Brazil son las fuentes primarias de aceite de ricino. Registros científicos e históricos revelan que independientemente del origen, su naturaleza química y su composición son sorprendentemente uniformes.

La cera de ricino, también conocida como aceite de ricino hidrogenado, es aceite de ricino catalíticamente hidrogenado (hidrogenación del aceite de ricino en presencia de un níquel). La cera de ricino es una cera dura y quebradiza, extremadamente insoluble en agua y en solventes orgánicos usados comúnmente, conocidos a los versados en la técnica. La cera tiene un punto de fusión más o menos de 84-88 grados C (aproximadamente 183-185 grados F), y se caracteriza por tener un índice de acidez de 2-3 (mg KOH/g), un índice de saponificación más o menos de 174-186 (mg KOH/g), y un índice de yoduro de 3-4 (Tabla 3).

La cera de ricino ha sido usada en la preparación de revestimientos que son o bien, resistentes al agua, o resistentes a los aceites, al petróleo y sus derivados. Aunque un uso importante de la cera de ricino es en la manufactura de grasas, también se usa para revestimientos para papel para empaquetamiento de alimentos y para aplicaciones cosméticas, y los derivados de la cera de ricino se usan como surfactantes y aditivos plásticos. Notar la diferencia en el contenido de ácido esteárico entre esas ceras: las ceras de palma y de ricino tienen entre 84-92% de ácido esteárico, mientras que cerca del 1% de ácido esteárico está presente en la cera de ricino.

Aunque el presente invento ha sido descrito con un cierto grado de particularidad, se debe entender que los ejemplos que siguen son para propósitos meramente de ilustración del presente invento, el propósito del presente invento pretende ser definido por sus afirmaciones.

ES 2 322 853 T3

Preparación de ejemplos

Ejemplo 1

5 *Preparación y evaluación de emulsiones no-iónicas que contengan cera de soja y preparadas usando un homogenizador*

Con el propósito de ilustrar el invento se ha preparado una emulsión no-iónica usando Marcus Nat 155 Wax (cera de semillas de soja). La emulsión fue preparada usando dos recipientes atmosféricos, uno para fundir la cera y la
10 mezcla de emulsionantes, y el otro para calentar el agua a la temperatura deseada. Una vez fundida y con el agua a la temperatura, la mezcla de emulsionantes de cera se combina con el agua calentada a la temperatura apropiada. La mezcla es homogenizada usando un APV/Homogenizador Goullin, un aparato típicamente usado tanto en la industria química como en la industria láctea. Tras haberlo homogenizado, el producto puede ser enfriado por medio de un termointercambiador o con otro recipiente. El homogenizador permite un proceso de mezclado más agresivo y una
15 emulsión con más sólidos que la obtenida usando técnicas de mezclado estándar.

	<u>Ingredientes</u>		<u>adición (gramos)</u>	
20	Cera Marcus NAT 155 (soja)	20.0 gr	30.0 gr	40.0 gr
	Surfactante no-iónico	5.0 gr	5.0 gr	5.0 gr
	(Objetivo HLB 11.0-12.0)			
25	Hidróxido de potasio (45% KOH)	0.01gr	0.01gr	0.01gr
	Agua a	25% sólidos	35% sólidos	45% sólidos

30 Procedimiento

- 1) Cargar agua y fijar la agitación para buena agitación sin vórtice.
- 2) Calentar la carga de agua a 70-80 grados C.
- 35 3) Cargar la Cera Marcus NAT 155.
- 4) Añadir surfactante no-iónico.
- 40 5) Añadir hidróxido de potasio (45% KOH)
- 6) Mantener la mezcla a 70-80 grados C por 30 minutos.
- 7) Mantener la agitación y enfriar a 50 grados C.
- 45 8) Descargar a través del homogenizador fijado a 3000 psi (secundario 500/ primario 2500).

(Notar que la temperatura y la viscosidad de la emulsión aumentará durante la descarga del homogenizador)

- 50 9) Enfriar materiales a 30-35 grados C usando un termointercambiador o un segundo recipiente.

(La viscosidad de la emulsión se reducirá enfriando hasta 30-35 grados C).

55 En este ejemplo, el surfactante no-iónico empleado fue IGEPAL®CO-630 (Rhodia Inc., Cranbury, NJ). Los surfactantes son escogidos en modo tal que éstos posean un HLB en la escala entre 11-12, o según indicado por el "objetivo HLB". Las propiedades HLB de los surfactantes son conocidas a aquellos versados en la técnica, y no serán más discutidas. Por lo tanto, pueden ser usados otros surfactantes con las características deseadas en lugar del IGEPAL®CO-630. Ejemplos de tales surfactantes alternativos han sido descritos previamente en estas especificaciones.

60 Las emulsiones resultantes fueron del color de la leche y estables. Cuando se observa la emulsión en una plaquilla de vidrio, al ojo apareció uniforme y se podían observar sólo pequeñas cantidades de partículas de cera no-emulsionada.

65

ES 2 322 853 T3

Ejemplo 2

Preparación y evaluación de emulsiones catiónicas compuestas de cera de soja

5 Con el propósito de ilustrar el invento se ha preparado una emulsión catiónica usando Marcus Nat 155 Wax (a base de soja). La emulsión fue preparada usando dos recipientes atmosféricos, uno para fundir la cera y la mezcla de emulsionantes, y el otro para calentar el agua a la temperatura deseada. Una vez fundida y con el agua a la temperatura, la mezcla de emulsionantes de cera se combina con el agua calentada a la temperatura apropiada. Esta técnica de emulsificación es conocida por aquellos versados en la técnica como la técnica de cera a agua, y usa técnicas de
10 mezclado estándar para preparar la emulsión.

Los reactivos usados fueron:

15	Cera Marcus NAT 155 (soja)	30.0 gr
	Surfactante catiónico	7.5 gr
	Amina de sebo etoxilada (TAM-5)	
20	Ácido acético glacial	1.9 gr
	Agua	61.6 gr
25	Carga final de agua	a 35% sólidos

Procedimiento

- 30 1) Fundir la cera Marcus 155, el surfactante catiónico a 60-70 grados C.
- 2) Calentar la 1ª carga de agua a 55-65 grados C.
- 35 3) Después que la 1ª carga de agua ha alcanzado la temperatura, añadir el ácido acético glacial a la cera fundida del paso 1.
- 4) Transferir la cera fundida, el surfactante catiónico y la mezcla ácida al agua caliente.
- 5) Después de haber transferido todo el material, mezclar por 30 minutos.
- 40 6) Enfriar a 30-35 grados C.
- 7) Añadir agua para alcanzar una concentración final de 35% sólidos.

45 Las emulsiones resultantes fueron del color de la leche y estables. Cuando se observa la emulsión en una plaquilla de vidrio, esa aparecía uniforme y se podían observa sólo pequeñas cantidades de partículas de cera no-emulsionada.

Ejemplo 3

Preparación y evaluación de emulsiones no-iónicas compuestas de cera de soja

50 Con el propósito de ilustrar el invento se ha preparado una emulsión no-iónica usando Marcus Nat 155 Wax (a base de soja). La emulsión fue preparada usando dos recipientes atmosféricos, uno para fundir la cera y la mezcla de emulsionantes, y el otro para calentar el agua a la temperatura deseada. Una vez fundida y con el agua a la temperatura, la mezcla de emulsionantes de cera se combina con el agua calentada a la temperatura apropiada. Como en el Ejemplo 2, esta técnica de emulsificación es conocida por aquellos versados en la técnica como la técnica de cera a agua.
55

Ingredientes:

60	Cera Marcus NAT 155 (soja)	20.0 gr
	Surfactante no-iónico (Objetivo HLB 10.5)	5.0 gr
	Hidróxido de potasio (45% KOH)	0.05gr
65	Agua	a 25% sólidos

ES 2 322 853 T3

Procedimiento

- 1) Cargar agua y fijar la agitación para un buen movimiento sin vórtice.
- 5 2) Calentar la carga de agua a 70-80 grados C.
- 3) Cargar la Cera Marcus NAT 155.
- 10 4) Añadir surfactante no-iónico.
- 5) Añadir hidróxido de potasio (45% KOH)
- 6) Mantener la mezcla a 70-80 grados C por 30 minutos.
- 15 7) Enfriar a 30-50 grados C tan pronto sea posible y mantener una buena agitación.

En este ejemplo, el surfactante no-iónico empleado fue IGEPAL®CO-630 (Rhodia). Las emulsiones resultantes fueron color leche y estables. Cuando se observa la emulsión en una plaquilla de vidrio, esa apareció uniforme y se podían observar sólo pequeñas cantidades de partículas de cera no-emulsionada.

20

Ejemplo 4

Preparación y evaluación de emulsiones catiónicas compuestas de una mezcla de cera de soja y cera de ricino

25

Ciertas aplicaciones finales, tales como ceras abrillantantes de piso, textiles, revestimientos y tintas, de las emulsiones de cera, a menudo requieren que las emulsiones de cera sean hechas con una cera que tenga un punto de fusión más alto que el de las ceras usadas en aplicaciones cosméticas. Con el propósito de ilustrar el invento se ha preparado una emulsión catiónica usando Marcus Nat 180 Wax, la cual es una mezcla de 30% cera de ricino y 70% cera de soja. Las ceras de ricino y de soja fueron preparadas hidrogenando los aceites de ricino y de soja a un índice de yoduro bajo, similar a las preparaciones de cera de soja ya descritas aquí. Las ceras de ricino y de soja mezcladas se caracterizan por las siguientes propiedades:

35

Índice de acidez	1.0 max mg/g
Índice de yoduro	5.0 mac cg/g
Punto de fusión	180-185 F (82-85 C)
Índice de saponificación	185-195 (mg/g)

40

45

El material según descrito arriba también está disponible en Abitec Performance Products bajo la marca registrada STEROTEX® K, y típicamente se usa en la industria farmacéutica para recubrir tabletas.

50

La emulsión fue preparada usando dos recipientes atmosféricos, uno para fundir la cera y la mezcla de emulsionantes, y el otro para calentar el agua a la temperatura deseada. Una vez fundida y con el agua a la temperatura, la cera/emulsionantes/álcali se combinan con el agua calentada a la temperatura apropiada. Esta técnica de emulsificación es conocida por aquellos versados en la técnica como la técnica de cera a agua.

55

Ingredientes:

	<u>1</u>	<u>2</u>
Cera Marcus NAT 180	30.0 gr	30.0 gr
Surfactante catiónico		
Amina de sebo etoxilada (TAM-5)	7.5 gr	
Amina de sebo etoxilada (TAM-15)		7.5 gr
Ácido acético glacial	1.9 gr	1.9 gr
65 Agua	61.6 gr	61.9 gr
Carga de agua final	a 35% sólidos	35% sólidos

ES 2 322 853 T3

Procedimientos

- 1) Fundir la cera Marcus NAT 180 y el surfactante catiónico a 85-90 grados C.
- 5 2) Calentar la 1ª carga de agua a 90-95 grados C.
- 3) Después que la 1ª carga de agua ha alcanzado la temperatura, añadir el ácido acético glacial a la fundición del paso 1.
- 10 4) Transferir la cera fundida, el surfactante catiónico y la mezcla ácida al agua calentada.
- 5) Después de haber transferido todos los materiales, mezclar por 30 minutos.
- 6) Enfriar a 30-35 grados C.
- 15 7) Añadir suficiente agua para ajustar el contenido de sólidos a un 35%.

Las emulsiones resultantes fueron color leche y estables. Cuando se observa la emulsión en una plaquilla de vidrio, esa aparecía uniforme y se podían observa sólo pequeñas cantidades de partículas de cera.

Ejemplo 5

Preparación y evaluación de emulsiones no-iónicas compuestas de una mezcla de cera de soja y cera de ricino

25 Las emulsiones no-iónicas son extremadamente versátiles debido a su amplia gama de compatibilidad y porque los surfactantes con los cuales se prepara la emulsión se pueden conseguir fácilmente y son relativamente inocuos. Para evaluar si una mezcla de ceras derivadas de aceites vegetales puede ser emulsionada en una formulación no-iónica, la formulación de cera de soja-ricino descrita en el Ejemplo 4 fue formulada en una emulsión como sigue:

30

Ingredientes

Cera Marcus NAT 180		20.0 gr
35 Surfactante no-iónico (Objetivo HLB 10.5)		5.0 gr
Hidróxido de potasio (45% KOH)		0.05gr
40 Agua	a	25% sólidos

Procedimiento

- 45 1) Cargar agua y fijar la agitación para un buen movimiento sin vórtice.
- 2) Calentar la carga de agua a 90-95 grados C.
- 3) Cargar la Cera Marcus NAT 180.
- 50 4) Añadir surfactante(s) no-iónico(s).
- 5) Añadir hidróxido de potasio (45% KOH)
- 6) Mantener la mezcla a 90-95 grados C por 30 minutos.
- 55 7) Enfriar a 30-50 grados C tan pronto sea posible y mantener una buena agitación.

En este ejemplo, el surfactante no-iónico empleado fue IGEPAL® CO-630 (Rhodia). Entre los otros surfactantes no-iónicos que se pueden usar están: TOMADOL® 25-3/25/9 combinado a HLB 10.5 (Tomah Chemical Corp.) o TERGITOL® 15-S-5/15-S-9 combinado a HLB 10.5 (Dow Chemical, Midland MI).

60

Las emulsiones resultantes fueron color leche y estables. Cuando se observa la emulsión en una plaquilla de vidrio, esa aparecía uniforme y se podían observa sólo pequeñas cantidades de partículas de cera.

65

ES 2 322 853 T3

Ejemplo 6

Preparación y evaluación de emulsiones no-iónicas compuestas de una mezcla de cera de soja y cera de ricino y preparadas usando un homogenizador

El uso de un homogenizador (como usado en el Ejemplo 1) para la preparación de una emulsión generalmente permite una carga de sólidos en la emulsión superior a la obtenida usando técnicas convencionales para revolver, tales como las empleadas en los Ejemplos 4 y 5 más arriba. Para verificar si una emulsión estable puede ser preparada usando una mezcla de ceras de ricino y soja, es necesario preparar una emulsión en el siguiente modo:

Ingredientes

Cera Marcus NAT 180	20.0 gr	30 gr	40 gr
Surfactantes no-iónico (Objetivo HLB 11.0 – 12.0)	5.0 gr	5 gr	5 gr
Hidróxido de potasio (45% KOH)	0.01gr	0.01 gr	0.01gr
Agua	a 25% sólidos	35% sólidos	45% sólidos

Procedimiento

- 1) Cargar agua y fijar la agitación para un buen movimiento sin vórtice.
- 2) Calentar la carga de agua a 90-95 grados C.
- 3) Cargar la Cera Marcus NAT 180.
- 4) Añadir surfactante(s) no-iónico(s).
- 5) Añadir hidróxido de potasio (45% KOH)
- 6) Mantener la mezcla a 85-90 grados C por 30 minutos.
- 7) Mantener la agitación y enfriar a 50 grados C.
- 8) Descargar a través del homogenizador fijado a 3000 psi (secundario 500/primario 2500).
(Notar que la temperatura y la viscosidad de la emulsión aumentarán).
- 9) Enfriar a 30-35 grados C usando un termointercambiador o un segundo recipiente.
(La viscosidad de la emulsión se reducirá por enfriamiento a 30-35 grados C).

En este ejemplo, el surfactante no-iónico usado fue IGEPAL® CO-630 (Rhodia). Las emulsiones resultantes fueron color leche y estables. Cuando se observa la emulsión en una plaquilla de vidrio, esa apareció uniforme y se podían observar sólo pequeñas cantidades de partículas de cera.

Ejemplo 7

Tasa de Transmisión de Vapor de Humedad (“MVTR”)

La transmisión de la humedad es una propiedad importante de los revestimientos de cera. La MVTR indica cuán rápido la humedad penetra el revestimiento de cera y degrada las propiedades del sustrato. Es aconsejable tener una MVTR bajo en cajas que contienen productos, y en los cuales el exceso de humedad puede dañar frutas y vegetales. Con frecuencia, las carnes de ave se envían en cajas congeladas, generalmente cajas de cartón corrugado recubierto de cera (papel kraft cubierto de cera) empacadas con la carne de ave (u otro alimento) y luego enfriada rápidamente, con frecuencia por medio de inmersión en un baño de hielo/agua. Si el papel no estuviera protegido contra el agua, la resistencia de la caja se degradaría, haciendo impráctico el uso de este tipo de cajas. Por su puesto, este tiene varias aplicaciones y cosas para considerar en la selección de materiales y en el desarrollo de un proceso de producción.

ES 2 322 853 T3

En este experimento se ha puesto prueba el MVTR por medio de un método ASTM D3833. La modificación requiere el uso de tenazas para asegurar la adhesión del papel que sirve de forro a la taza de aluminio.

Los revestimientos se hicieron usando un aplicador de capa fina mojada (tipo Bird) con una separación de entre 1.5 a 5 mil en función de la viscosidad de la cera experimentada. El revestimiento, el aplicador de 4 pulgadas de ancho y las láminas de cristal de ½ pulgada de espesor fueron colocadas en un horno a 94-121 grados C (200 a 250 grados F) por 10-15 minutos. Se removió el cristal del horno y se colocaron franjas del papel de forro (papel Kraft no blanqueado, como conocido entre los versados en la técnica) en el cristal. Se colocó un volumen del revestimiento específico en un lado del papel de forro, el aplicador aplicado al papel del forro y al revestimiento caliente fundido estirado a mano para cubrir el papel de forro, y se dejó enfriar a temperatura ambiente para que se solidificara. Cada muestra fue verificada para cerciorarse de que el peso del revestimiento fuera entre 27.3 g/m² y 30.3 g/m² (5.6 a 6.2 lb/1000 pies cuadrados).

Los resultados están resumidos en la Tabla 5 y muestran que mientras los pesos de lo revestimientos eran comparables, la composición de cera de aceite de semillas de soja resultó con niveles de MVTR comparables a los de la preparación de control. Aunque las evaluaciones no fueron realizadas con aplicaciones de cera como emulsión, los resultados son indicativos de la capacidad del revestimiento de cera de reducir la transmisión de la humedad.

Ejemplo 8

Evaluación de emulsiones compuestas de cera vegetal como revestimiento para frutas

Las emulsiones de cera se usan con frecuencia para cubrir alimentos con el fin de reducir la pérdida de humedad durante el transporte, almacenaje y entrega al consumidor final, y de este modo ayudar a preservar los productos, tales como los frutos cítricos. Para verificar la eficacia de la nueva emulsión en reducir la pérdida de humedad en los frutos cítricos, se preparó una emulsión que se usó luego para cubrir la fruta, y que fue subsiguientemente observada para verificar pérdida de peso en un determinado lapso de tiempo.

Se colocaron quince (15) gramos de Cera Marcus Oil & Chemical (Huston, TX) NAT 155 (cera de soja) en una cámara de acero inoxidable 400 ml SORVAL® (Norwalk, Conn) y se fundió sobre una placa caliente hasta que estuvo transparente. A la cera fundida se le añadió 1 gr de etoxilato de nonilfenol POLYSTER® F-5 (12 moles de óxido de etileno) (Stepan Company Northfield, III), y 1 gr al 30% de solución KOH. La mezcla se mantuvo fundida y agitándose por 30 minutos. Separadamente, se llevaron a ebullición 50 gr. de agua de grifo. Se le añadió el agua hirviendo a la mezcla caliente de cera fundida e inmediatamente se introdujo en un homogenizador Omni-mixer SORVALL® equipado con agitador rotor de cuchilla SORVALL® modelo número 17183. Se fijó la velocidad de la mezcladora en 0.5. Transcurrido 1 minuto y 30 segundos, la cámara fue colocada en agua de grifo fría para permitir el enfriamiento mientras estaba aún en agitación. Tras haber enfriado hasta llevar a temperatura ambiente, la emulsión resultante apareció fluida y opaca. A esta emulsión se le designó como Emulsión de Cera de Soja #1.

Se añadieron veintitrés (23) gramos de la Emulsión de Cera de Soja #1 a 230 gramos de agua de grifo y se mezclaron hasta que estuvieron uniformes. La emulsión diluida se designó como Revestimiento #1. A un vendedor local se les compraron frutos cítricos, especialmente limones. Se sumergieron tres limones en el Revestimiento #1 por 30 segundos, luego se removieron y se colocaron encima de vasos de precipitados donde se dejaron secar. Después de 8 horas se pesaron los tres limones no revestidos, designados como Limones de Control No-Tratados, y los tres limones revestidos, designados como Limones Tratados; para este experimento el peso fue designado como peso inicial (WI).

Los limones se colocaron en una habitación fresca y seca (temperatura entre aproximadamente 18-22 grados C (65-70 grados F), y se pesaron periódicamente. Los resultados medios para los tres Limones de Control No-Tratados y los tres Limones Tratados se muestran en la Figura 2. Después de 12 días, los Limones de Control No-Tratados mostraban señales de deterioro y ya no se pesaron más. Mientras, transcurrido los 15 días, los Limones Tratados no mostraban señales de deterioro, con lo cual el experimento se dio por terminado. Se registró el peso de cada limón durante este periodo, y fue designado como WX, siendo X el peso del limón en un día en particular. La diferencia entre el peso experimental (WX) y el peso inicial (WI) constituye la pérdida de peso, que ha sido luego calculada como un porcentaje del peso inicial, y el porcentaje de pérdida de peso determinado por efecto del tiempo.

La data de la Figura 2 muestra que la nueva emulsión fue capaz de reducir la pérdida de humedad en los Limones Tratados de entre un 12.8% a un 9.2%, afectado de ese modo en un 28% de reducción en la pérdida de peso.

Ejemplo 9

Pruebas de repulpeado

Para probar la viabilidad del repulpeado de muestras de papel recubiertos con cera, se colocó un litro y medio (1,5 l) de agua corriente caliente (aproximadamente 48 grados Celsius (120 grados Fahrenheit) en el vaso de una Licuadora (Blender) OSTERIZER® Modelo 6641 (Marca Registrada de Sunbeam Corp. Ft. Lauderdale, FL). Se le agregó 3,89

ES 2 322 853 T3

gramos de carbonato de sodio. Se puso en funcionamiento la licuadora a velocidad baja y continua durante un minuto para disolver el carbonato de sodio. La solución acuosa tuvo aproximadamente 10 de pH. Posteriormente se agregó al agua 5 gramos de la muestra de cartón de revestimiento recubierto con cera (preparada según la descripción del Ejemplo 7 anterior). La licuadora se puso en funcionamiento durante diez minutos y, luego, se la detuvo durante un lapso breve para determinar si algunas partes de la muestra se habían pegado a los bordes de la tapa, y en tal caso, se retiraron dichas partes de la tapa, y se volvieron a agregar al agua de la licuadora. La licuadora se puso en funcionamiento, nuevamente, durante 10 minutos adicionales, para completar el ciclo de mezclado. Inmediatamente al finalizar, se retiraron 500 ml y se disolvieron con 500 ml adicionales de agua caliente (aproximadamente a 48 grados Celsius (120 grados Fahrenheit). La solución diluida se vertió en un recipiente de un cuarto de galón. Las muestras fueron posteriormente comparadas en forma subjetiva con la muestra de Cera de Control (la cera de Control utilizada fue CITGO BLEND-KOTE® 467, cera de parafina derivada del petróleo, CITGO Petroleum Corporation, Tulsa, OK), y la descripción de la cantidad y del tamaño de las partículas presentes en el líquido se incluyó en la Tabla 4.

Los resultados de esta evaluación figuran en la Tabla 4. La cera de aceite de palma Marcus tuvo los mejores resultados de repulpeado, las muestras de cartón de revestimiento tratadas con esa cera casi no produjeron partículas perceptibles y la cubierta casi desapareció en la solución de repulpeado. La MVTR de esta preparación (Tabla 6), a pesar de ser superior a la del control, se considera baja y dentro de la tasa aceptada para la mayoría de las aplicaciones de embalaje de alimentos.

La muestra de cera de soja produjo menos partículas pequeñas que la cera de control, pero bastantes partículas más que la cera de palma en el experimento de repulpeado. La cera de control CITGO, tal como se esperaba, tuvo una gran cantidad de pequeñas partículas perceptibles.

A pesar de que las pruebas de repulpeado en este Ejemplo se realizaron utilizando cera fundida, los resultados devienen indicadores de los resultados que se podrían haber obtenido si el revestimiento se hubiera aplicado en la forma de una emulsión (tal como se demuestra en el Ejemplo 10 a continuación).

Ejemplo 10

Pruebas de repulpeado y resistencia a la humedad de los cartones con revestimiento con emulsión

Se obtuvieron muestras de cartón corrugado, revestidos con una emulsión de cera de soja, y se determinó la repulpabilidad del cartón revestido por emulsión.

Se preparó la emulsión de prueba utilizando la siguiente formulación:

Ingredientes

Cera Marcus Nat 180 (mezcla que incluye 70% cera de soja hidrogenada y 30% cera con aceite de risino hidrogenado).	10 g
POLYSTEP® F-3 surfactante de fenol nonil etoxilado (Stepan Chemical, Chicago, IL)	2.5 g
KOH (solución 50%)	0,025 g
Agua	50 g

La cera se fundió por inmersión en baño de agua a 96 grados Celsius (205 grados Fahrenheit), la emulsión se preparó agregando la solución KOH, surfactante y 50 gramos de agua caliente en el Mezclador SORVALL® (la velocidad de funcionamiento se fijó en 2) y se mezcló durante 15 minutos seguido por un enfriado rápido en un baño de agua corriente sin dejar de mezclar. La emulsión resultante fue una emulsión estable y de consistencia lechosa y vertible. POLYSTEP® F-3® es un surfactante no iónico que contiene HLB en un rango de 10-12.

El cartón, específicamente una caja de corrugado (ondas 200# "C", corrugado Kraft con aplastamiento de borde de 571 kg/m (32 lb/pul) se cortó en trozos de 3 cm por 8 cm, y se pesaron todos los trozos. Se secaron las trozos pesados en un horno a 90 grados Celsius durante 30 minutos, dispuesto en la función secado.

Se sumergieron en la emulsión, durante 5 minutos, seis trozos (tres designados A, tratados y tres designados C, de control). Los trozos resultaron saturados por completo. Otros tres trozos de cartón (designados B, sin tratar) se retuvieron como muestras sin tratar. Se retiraron los seis trozos tratados (A y C) de la emulsión y se dejaron escurrir.

ES 2 322 853 T3

Se colocaron todas las muestras en un horno a 90 grados Celsius durante 1 hora. Los pesos registrados fueron los siguientes:

Muestra	Peso Inicial	Peso y corrugado posterior al secado	Peso posterior a la aplicación de la emulsión y secado	Cera recogida
A-tratada	4.3 g	4.0 g	4.9 g	0.9 g
B- sin tratar	4.1 g	3.8 g	En blanco	0.0 g
C- control	4.1 g	3.7 g	4.5 g	0.8 g

Para repetir las condiciones de repulpeado, cada uno de las muestras secadas se mezclaron con 80 ml de agua corriente, 3 ml de POLYSTEP® F-3 y KOH que se añadió para producir un pH de aproximadamente 9. La temperatura de las muestras se elevó hasta 60 grados Celsius, y se las mezcló en un mezclador SORVALL® a la velocidad de #3, durante 5 minutos. Cada muestra fue filtrada a través de un filtro de papel (con poros de 20 micrones de tamaño) y enjuagada con agua corriente templada (3 enjuagues, cada enjuague aproximadamente 200 ml). Se colocó la pulpa enjuagada en un horno, en función de secado, a 90 grados Celsius durante 8 horas.

Una vez secados, se retiraron 3 gramos de pulpa de cada muestra y se mezclaron con 40 ml de xileno (conocido solvente para la cera Marcus NAT 180). Se colocó la pulpa embebida en xileno en un horno a 80 grados Celsius, durante 30 minutos, y, luego, de mezclarla bien, se la dejó reposar durante 30 minutos. Luego de decantar 13 g de xileno supernatante de cada cubeta, se los ubicó primeramente en una cubeta de peso conocido y, después, en un plato caliente, se dejó volatilizar el solvente. Se prepararon las muestras de Control (muestras de cartón corrugado recubiertas con una emulsión) y se les extrajo el xileno sin haberlas repulpeado.

Los resultados que se detallan a continuación indican que la cera fue eliminada del papel como consecuencia del lavado con agua alcalina templada y surfactante. El control indica la cantidad aproximada de cera que hubiera existido si no se la hubiera eliminado durante el proceso de repulpeado.

MUESTRA	Residuo luego del secado
A - tratada (cera)	0,1 g
B – no tratada (sin cera)	0,1 g
C - Control (cera)	0,3 g

Se observó que las muestras tratadas eran claramente más rígidas que las muestras sin tratar. Para comprobar si la cobertura de la emulsión influía sobre las propiedades de resistencia a la humedad del cartón corrugado, se prepararon muestras adicionales tratadas y no tratadas, tal como se describen en el Ejemplo anterior, pero no sujetas a condiciones de repulpeado. Luego de sumergir todas las muestras en agua a temperatura ambiente durante 1 minuto, se las colocó en una balanza con un varilla de 3/8 de pulgada de diámetro, colocada perpendicularmente al papel, y se midió la fuerza necesaria para romper el cartón corrugado.

Los resultados, detallados a continuación, indican que las emulsiones novedosas ayudan a aumentar la fuerza de rotura de cartón corrugado mojado.

Muestra	Fuerza de rotura (g)
Tratada	> 1000
No tratada	100-120

Ejemplo 11

Repulpeado de Cera y Papel periódico

La categoría de papel utilizado en esta evaluación correspondía al *US News* (periódico de los Estados Unidos), papel que es conocido en la industria porque se fabrica usando un alto porcentaje de fibra secundaria. Debido a que se fabrica empleando un alto contenido de papel reciclado, la categoría de papel recubierto con cera a menudo se mezcla

ES 2 322 853 T3

con una categoría de papel no recubierto. Salvo que se elimine la cera, esta normalmente causa dificultades durante el reprocesamiento del papel. Algunas de esas dificultades son manchas en el papel y efectos producidos sobre su brillo y sus propiedades de impresión.

5 La siguiente evaluación muestra que las ceras de la presente invención pueden dispersarse con facilidad en condiciones normales de repulpeado e ilustra, también, los beneficios adicionales que resultan de la saponificación de la cera triglicérida en jabón, que ayuda a incrementar el repulpeado.

10 Se fabricó un 10% de las sustancias sólidas de esta categoría de papel (10 g de papel y 90 g de agua) utilizando un mezclador de alta velocidad. Esta categoría de papel se usó como categoría de pulpa de control. Se preparó una serie de mezclas agregando, o bien una emulsión preparada con una de las ceras vegetales, o bien un surfactante que sea eficaz para remover la tinta del papel. Se agregaron las emulsiones o los surfactantes a una concentración de 0.5% o de 1.0%, sobre la base del peso del baño (o sea, sobre la base del peso total de la categoría de papel). Se añadió cada emulsión a partir de un producto que incluía 30% de activos, mientras que cada surfactante se añadió a partir de un
15 producto que incluía 45% de activos (óxido de etileno y óxido de propileno).

Se fabricaron y evaluaron las siguientes mezclas para remover tinta:

- 20 A. Control (sin aditivos)
- B. 1.0% de un producto de Emulsión Directa Marcus NAT 155 (cera de soja) que incluye 30% de sólidos (concentración final de activos = 0.3%).
- 25 C. 0.5% de un producto de Emulsión Directa Marcus NAT 155 (cera de soja) que incluye 30% de sólidos (concentración final de activos = 0.15%).
- D. 1.0% de un producto de Emulsión Directa Marcus NAT 155 (mezcla de cera de aceite de soja cera-ricino) que incluye 30% de sólidos (concentración final de activos = 0.3%).
- 30 E. 0,5% de un producto de Emulsión Directa Marcus NAT 155 (mezcla de cera de aceite de soja cera-ricino) que incluye 30% de sólidos (concentración final de activos = 0.15%).
- F. 1.0% de surfactante deteritivo de tinta (45% de activos, óxido de etileno y óxido de propileno).

35 En este Ejemplo, el surfactante deteritivo de tinta era el Nalco DI2221, un alcohol etoxilado de óxido de propileno, provisto por ONDEO, de Naperville, Illinois. Este surfactante había sido desarrollado específicamente para remover tinta. Se agitaron las mezclas durante 10 minutos. Tal como se describirá más adelante en este Ejemplo, las mezclas que contenía emulsiones preparadas con las ceras requirieron un ajuste del pH de la mezcla reacción a un pH entre 7.5 y 8.0, que se realizó con una solución de hidróxido de sodio. Luego, se lavaron las lechadas de papel para remover la
40 tinta por flotado y se analizó la blancura de las muestras de papel por medio de la escala de Blancura de Hunter, tal como la conocen los expertos del arte.

45 Los resultados, detallados a continuación, indican que las ceras NAT superaban el surfactante deteritivo de tinta (Nalco DI2221) en las concentraciones más bajas (0.5%). Sin embargo, las muestras hechas con la cera NAT 180 (70% de cera de soja hidrogenada y 30% de cera de ricino hidrogenada) requerían que se elevara la temperatura de procesamiento a 71-80 grados Celsius (160-175 grados Fahrenheit) para mejorar la solubilidad de la cera base.

<u>SAMPLE</u>	<u>CIFRAS DE BLANCURA</u> (Blancura de Hunter)
Control	41
0.5% NAT 155	63
60 0.5% NAT 180	64
1.0% NAT 155	65
1.0% NAT 180	62
65 Surfactante deteritivo de tinta	52

ES 2 322 853 T3

Se realizó una segunda serie de experimentos para determinar si las ceras NAT tenían un mejor rendimiento que el surfactante detergente de tinta, de control, sobre la base de una tasa superior de remoción de tinta del papel. Durante este experimento, las muestras que contenían los compuestos de ceras de la invención removieron la tinta dentro de los 5 minutos de procesamiento, mientras que el surfactante detergente de tinta (Nalco DI2221) debió actuar durante 8 minutos para obtener sus mejores resultados.

Las emulsiones utilizadas en las mezclas descritas anteriormente fueron preparadas con emulsiones producidas con un pH de 6-7, durante el proceso de emulsión.

Se preparó una emulsión utilizando el Marcus NAT 155 (Soja) con un pH de aproximadamente 7.8 durante el proceso de emulsión y una muestra de esta emulsión, cuya capacidad para remover la tinta del papel periódico fue comprobada, tal como se describe anteriormente en este Ejemplo. Estos datos muestran que se obtuvieron los mejores resultados usando una emulsión preparada con el proceso pH entre 6.0-7.0 y agregando álcali durante el proceso de lechada detergente de tinta para ajustar el pH a 7.5-8.0.

Ejemplo 12

Efectos del pH y la Temperatura sobre el Repulpeado de la Categoría de Papel

En este ejemplo, se utilizó una categoría de papel sin acabado (un acabado es una cobertura de almidón o a base de almidón y arcilla que habitualmente se aplica al papel para escritura). En la industria del papel de envolver, la categoría de papel normalmente se la conoce como #1 tisú blanco para envolver que tiene un peso base de 48.8 g por m² (10 libras por 1000 pies cuadrados) de papel. La fuente fue la Federal Paper Board Company, Inc., (Montvale, NJ).

Otras muestras de esta categoría de papel fueron tratadas con una emulsión preparada con la Marcus NAT 180 (mezcla de cera de aceite de soja cera-ricino, con 30% de sólidos y preparada con surfactante no iónico IGEPAL[®] CO-630), de tal manera que las muestras tenían una concentración final de 0.5%, 1.0% y 1.5% de agregado de sólidos. No se agregó surfactante adicional a la mezcla repulpeada y el pH para las muestras se encontraba entre 7.5 y 8.0. La categoría de papel recubierto se secó al aire a 121 grados Celsius (250 grados Fahrenheit). Luego del secado, el papel recubierto fue re-pulpeado con un mezclador de alta velocidad y se lo comparó con una muestra de control de la categoría no tratada.

Los resultados de este estudio indican que las muestras tratadas con niveles bajos (0.5%) de cera alcanzaban una pulpa a una viscosidad normal dentro de los 20 minutos en comparación con las de control (categoría de papel no tratado) que requerían 42 minutos. Se agregó hidróxido de sodio para elevar el pH a 7.5-8.0 y no se aplicó calor adicional. Se alcanzó una temperatura de proceso de 76-83 grados Celsius (170-180 grados Fahrenheit), calor que se generó mezclando a alta velocidad de las mezclas de reacción. Las muestras preparadas con un alto nivel de cera NAT 180 (1.5%) mostraron un tiempo de proceso de 18 minutos.

Estos resultados indicaron que las emulsiones que contenían ceras NAT 180 (mezcla de cera de cera-ricino soja) o NAT 155 (soja) facilitarían el proceso de re-pulpeado, cuando estaban presentes en el papel a un nivel bajo (entre 0.5% y 1.5%) con el pH fijado para convertir la cera natural en jabón suave. El grado de cambio, tal como muestran las diferencias del tiempo requerido para producir una pulpa, se considera significativo y hay que tomar en cuenta el cambio y la variedad en la ejecución de aplicaciones industriales.

Obviamente, muchas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de las explicaciones y los resultados anteriores logrado por este análisis y pruebas. Por lo tanto, es comprensible que, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención puede ser puesta en práctica de maneras diferentes y para usos que no hemos contemplado a la específicamente descrita.

ES 2 322 853 T3

Tabla 1: Propiedades típicas del Aceite de Soja hidrogenado
(Archer Daniela Midland (Decatur III). Designado por su prod. Nr. 86-197-0)

Propiedad	Análisis típico
Color rojo Lovibond	2.0 máx
Saponificación	180 mgKOH/g
Viscosidad	60SUS@210F
Dureza (penetración de aguja)	2dmm@77F
% ALG Máx.*	0.10 máx
Gusto mín.	Característico
P.V. Mil eq/kg/máx.	1.0 máx
I.G.. mín**	8.0 mín
Gravedad específica (H20 = 1)	0.92
% humedad máx.	0.05 máx
I.V. por R.I.	2.0 máx
Acero (ppm)	0.3 máx
Jabón (ppm)	3.0 máx
Níquel (ppm)	0.02 máx
Cobre (ppm)	0.05 máx.
Fósforo (ppm)	15,0 máx
Ácido Cítrico Residual (ppm)	15.0 máx
Punto de goteo Mettler (F)	155-160
<u>Composición Ácida Grasa Típica (por GLC)</u>	
C 14:0***	3.0 máx
C 16:0	3-14
C 18:0	82-94
C20:0	5 máx

* FFA: Ácidos libres de grasa. ** I.F.: Índice gustativo *** Cant. Átomos de carbono: cant. de enlaces dobles (por ej.: 18:2 se refiere al ácido linoleico ácido palmítico (16:0); ácido esteárico (18:0), ácido oleico (18:1), ácido araquídico (20:0) y ácido behénico (22:0)

ES 2 322 853 T3

Tabla 2: Propiedades típicas del Aceite de Palma Hidrogenado
(Custom Shortenings & Oils (Richmond, Va) producto Master Chef Stable Flake-P).

5	Propiedad	Análisis típico
	Color rojo Lovibond	4.0 máx
	% máx. Ácidos libres de grasa	0.10 máx
10	Gusto mín.	Insípido
	Valor de yodo, por R.I.	5.0 máx
	Punto de goteo Mettler (F)	136-142
15	Saponificación	185 mgKOH/g
	Viscosidad	65 SUS@210F
	Dureza (penetración de aguja)	2-3 dmm@77F
20	<u>Composición Ácida Grasa Típica (por GLC)</u>	
	C 8:0 *	0.3% máx
	C 10:0	0.3 máx
25	C 12:0	0.5% máx
	C 14:0	1.1% máx
	C 16:0	39,5% mín
30	C 18:0	53.0% mín
	C 18:1	1,0% máx
	C 18:2	0.5% máx

* cantidad de átomos de carbono:cantidad de enlaces dobles (por ej.: 18:2 se refiere al ácido linoleico).

TABLA 3

Propiedades de las Ceras de Aceite de Ricino y de Carnaúba

45	Producto / Propiedades típicas	Color (Gardner D 1500)	Valor ácido (mgKOH/g)	Valor de yodo	Valor de Saponificación Valor (mgKOH/g)	Punto de fusión ° Celsius (ASTM D-127)	Dureza (dmm) ASTM D-5
55	Aceite de Ricino hidrogenado (ARH) o Cera de Ricino	3 – 7	2-3	3-4	174-186	84-85	2-4
65	Cera de Carnaúba	2-5	2-15	< 1	78-88	83-85	1-2

ES 2 322 853 T3

TABLA 4

Evaluación del Repulpeado

Muestra de Cera	Control CITGO BLEND-KOTE® 467	Cera de Aceite de Palma Marcus	Cera de Soja Marcus Nat 155
Peso del revestimiento de la muestra lb/1000 pies cuadrado	5.7	5.7	5.8
Resultados de la prueba de repulpeado 0 = sin partículas perceptibles 1 = baja cantidad de pequeñas partículas perceptibles 2 = cantidad moderada de pequeñas partículas perceptibles (inferior a la de la cera de control) 3 = gran cantidad de pequeñas partículas perceptibles (cera de Control)	3	0.5	2

ES 2 322 853 T3

TABLA 5

Evaluación MVTR (ASTM D3833)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Muestra de cera	Control CITGO BLEND-KOTE® 467	Cera de Aceite de Palma Marcus	Cera de Soja Marcus Nat 155
Peso del revestimiento de la muestra lb/1000pies cuadrados	5.8	5.6	5.7
MVTR (Gramos/100 pulgadas cuadrados en 24 horas)	8,6 ± 0.9	14,5 ± 1.1	10,0 ± 0.4

ES 2 322 853 T3

REIVINDICACIONES

1. Proceso para obtener productos fibrosos celulósicos resistentes a la humedad, en los cuales una emulsión agua-cera que contiene:

entre un 10% y un 50%, sobre la base del peso total de la emulsión, de una cera vegetal hidrogenada, cera que se **caracteriza** por tener un valor de yodo menor que aproximadamente 10 y un punto de fusión que se encuentra entre los 48 y los 94 grados Celsius (entre 120 y alrededor de 200 grados Fahrenheit) (Punto de Goteo Mettler);

entre un 55% y un 75% por peso de agua, sobre la base del peso total de la emulsión; y

entre un 20% y un 45% de sólidos, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 1% y un 25% por peso de un agente superficie-activo, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 0,02% y un 2,5% de un ácido o base, sobre la base del peso total de la emulsión, en el cual la cera es seleccionada dentro de un grupo compuesto por ricino, semilla de soja, palma, maíz, semilla de algodón, colza, canola, girasol, semilla de palma, coco, crambe, linaza y maní,

se aplica a los productos fibrosos celulósicos en la cantidad necesaria para obtener productos fibrosos celulósicos resistentes a la humedad y en la cual los productos fibrosos celulósicos tratados se **caracterizan** por un incremento de su fuerza de rotura.

2. El proceso descrito en la reivindicación 1, en el cual los productos fibrosos celulósicos tratados se **caracterizan** por un incremento de su fuerza de rotura mojada.

3. Proceso para obtener productos fibrosos celulósicos resistentes a la humedad, en los cuales una emulsión agua-cera que contiene:

entre un 10% y un 50%, sobre la base del peso total de la emulsión, de una cera vegetal hidrogenada, cera que se **caracteriza** por tener un valor de yodo menor que aproximadamente 10 y un punto de fusión que se encuentra entre los 48 y los 94 grados Celsius (entre 120 y alrededor de 200 grados Fahrenheit) (Punto de Goteo Mettler);

entre un 55% y un 75% por peso de agua, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 20% y un 45% de sólidos, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 1% y un 25% por peso de un agente superficie-activo, sobre la base del peso total de la emulsión; y

entre un 0,02% y un 2,5% de un ácido o base, sobre la base del peso total de la emulsión, en el cual la cera es seleccionada dentro de un grupo compuesto por ricino, semilla de soja, palma, maíz, semilla de algodón, colza, canola, girasol, semilla de palma, coco, crambe, linaza y maní,

se aplica a los productos fibrosos celulósicos en la cantidad necesaria para obtener productos fibrosos celulósicos resistentes a la humedad y en la cual la emulsión aplicada se remueve del producto fibroso celulósico resistente a la humedad tratando los productos fibrosos celulósicos resistentes a la humedad con una solución templada, alcalina, acuosa.

4. Proceso para remover tinta de un producto fibroso celulósico, en el cual una emulsión que contiene:

entre un 10% y un 50%, sobre la base del peso total de la emulsión, de una cera vegetal hidrogenada, cera que se **caracteriza** por tener un valor de yodo menor que aproximadamente 10 y un punto de fusión que se encuentra entre los 48 y los 94 grados Celsius (entre 120 y alrededor de 200 grados Fahrenheit) (Punto de Goteo Mettler);

entre un 55% y un 75% por peso de agua, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 20% y un 45% de sólidos, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 1% y un 25% por peso de un agente superficie-activo, sobre la base del peso total de la emulsión; y

entre un 0,02% y un 2,5% de un ácido o base, sobre la base del peso total de la emulsión, en el cual la cera es seleccionada dentro de un grupo compuesto por ricino, semilla de soja, palma, maíz, semilla de algodón, colza, canola, girasol, semilla de palma, coco, crambe, linaza y maní,

se agrega a una mezcla templada, alcalina, acuosa que incluye que contienen tinta y remueve la tinta.

ES 2 322 853 T3

5. El proceso tal como se describe en la reivindicación 4, pero que además agrega la emulsión a la mezcla templada, alcalina, acuosa en una cantidad que oscila entre un 0,1% y un 1% del peso del baño.

5 6. Proceso para retrasar la velocidad de pérdida de humedad de la fruta, en el cual una emulsión agua-cera que contiene:

entre un 10% y un 50%, sobre la base del peso total de la emulsión, de una cera vegetal hidrogenada, cera que se **caracteriza** por tener un valor de yodo menor que aproximadamente 10 y un punto de fusión que se encuentra entre los 48 y los 94 grados Celsius (entre 120 y alrededor de 200 grados Fahrenheit) (Punto de Goteo Mettler);

10

entre un 55% y un 75% por peso de agua, sobre la base del peso total de la emulsión;

entre un 20% y un 45% de sólidos, sobre la base del peso total de la emulsión;

15

entre un 1% y un 25% por peso de un agente superficie-activo, sobre la base del peso total de la emulsión; y

entre un 0,02% y un 2,5% de un ácido o base, sobre la base del peso total de la emulsión, en el cual la cera es seleccionada dentro de un grupo compuesto por ricino, semilla de soja, palma, maíz, semilla de algodón, colza, canola, girasol, semilla de palma, coco, crambe, linaza y maní,

20

se aplica a la fruta en una cantidad eficaz para retrasar la pérdida de humedad.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1 Proceso para la fabricación de aceites hidrogenados

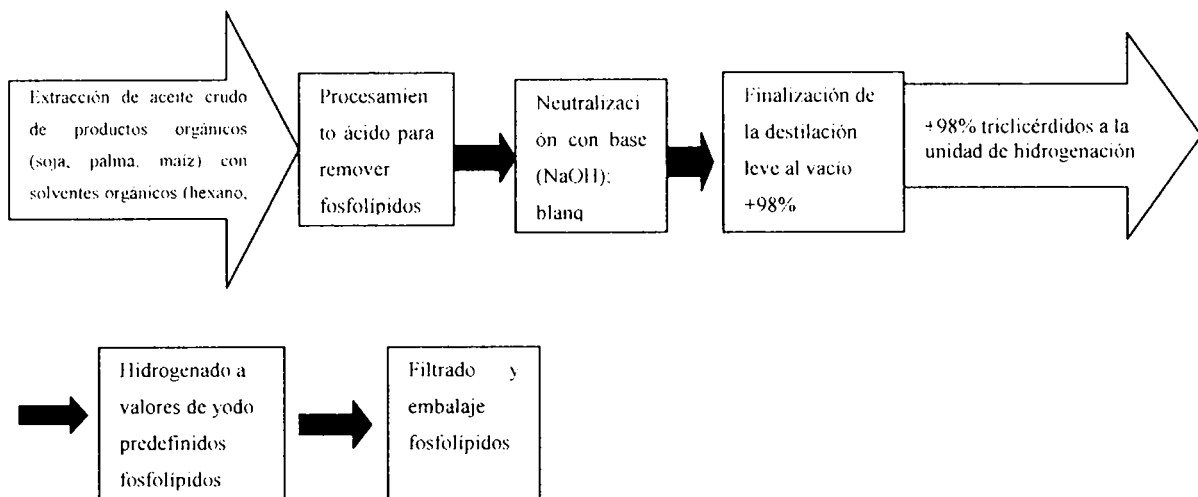
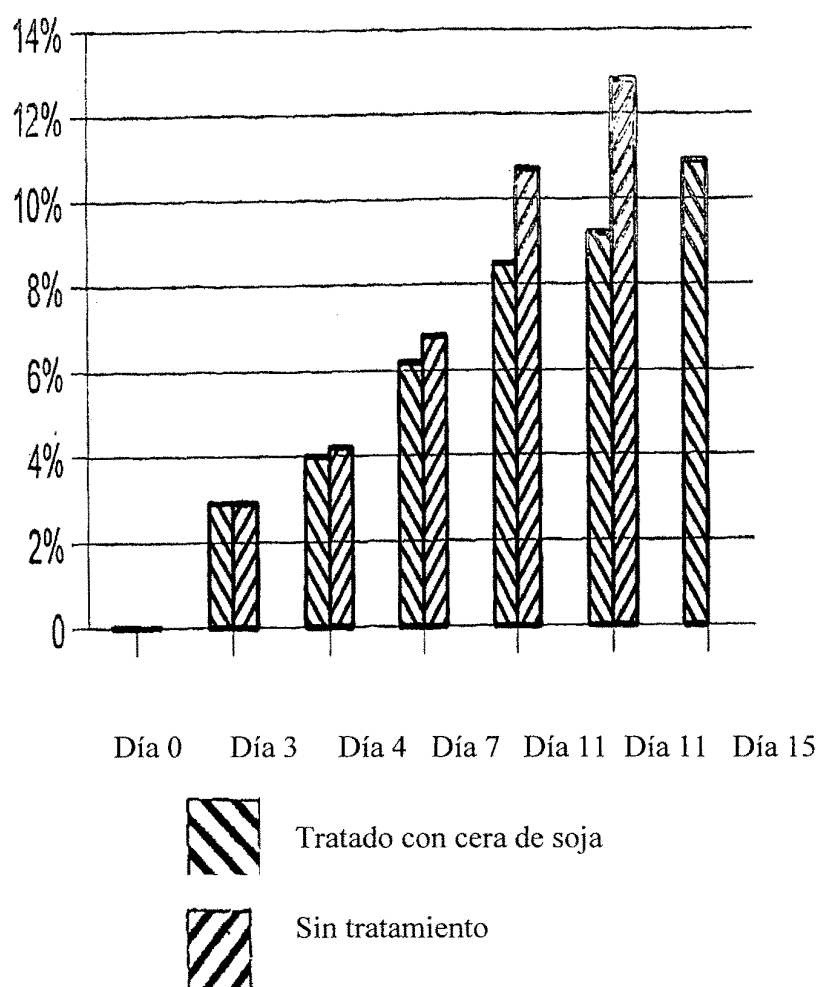


FIGURA 2

Efectos al recubrir frutas cítricas
 con una emulsión con base de una cera de soja sobre la pérdida
 de peso
PÉRDIDA DE PESO ACUMULADO DE LOS LIMONES



	Día 0	Día 3	Día 4	Día 7	Día 11	Día 12	Día 15
Tratamiento con cera de soja	0.0%	2.9%	4.0%	6.2%	8.5%	9.2%	10.9%
Sin tratamiento	0.0%	2.9%	4.2%	6.8%	10.7%	12.8%	