

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 051**

51 Int. Cl.:

<b>D21H 21/16</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/52</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/38</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/67</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/13</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/11</b>	(2006.01)
<b>D21H 11/00</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2013 PCT/MX2013/000047**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13154414**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2013 E 13775835 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2837736**

54 Título: **Papel o cartón hidrófobo con nanopartículas auto-ensambladas y método para elaborarlo**

30 Prioridad:

**13.04.2012 MX 2012004387**

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

**18.02.2020**

73 Titular/es:

**SIGMA ALIMENTOS, S. A. DE C. V. (100.0%)  
Av. Gómez Morin 1111, Col. Carrizalejo, San  
Pedro Garza García  
Nuevo León 66254, MX**

72 Inventor/es:

**LUNA MARROQUIN, NÉSTOR;  
SEVERIANO PEREZ, ORLANDO;  
GUTIERREZ ANTONIO, JOEL;  
PAMANES BRINGAS, RODRIGO;  
DE HAENE ROSIQUE, GREGORIO JOSÉ y  
GOMEZ CORDON, JULIO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 743 051 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**

Papel o cartón hidrófobo con nanopartículas auto-ensambladas y método para elaborarlo

**5 Campo técnico de la invención**

La presente invención está relacionada con el recubrimiento de materiales; más específicamente con un método para elaborar un papel o cartón hidrófobo con nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con grupos funcionales de silanos y compuestos fluorocarbonados enlazadas directamente a las fibras de celulosa del papel o cartón.

**10 Antecedentes de la invención**

En la actualidad, existe una gran cantidad de productos alimenticios que requieren ser empaquetados o embalados para su transporte haciendo uso de papel o cartón, sin embargo, debido a las medidas de conservación de los alimentos es necesario mantenerlos en cámaras de refrigeración dentro de sus embalajes. Las condiciones de humedad y temperatura bajo refrigeración pueden generar un colapso de estos materiales de empaquetamiento causando merma de los productos almacenados, o una sobre especificación del cartón para lograr la resistencia requerida con el consecuente incremento en costes.

A fin de evitar el deterioro del material de empaquetamiento ya sea de papel o cartón por condiciones de alta humedad, se han estudiado diversas composiciones químicas para aplicar recubrimientos que impidan el paso de la humedad a través de las fibras del papel o cartón, alargando así su tiempo de vida útil, incrementando la protección del empaquetamiento de los alimentos y reduciendo los costes que puedan derivarse del fallo en la resistencia mecánica de los empaques. Algunos tipos de recubrimientos como resinas, polímeros, copolímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos son comúnmente utilizados sobre papel y cartón; sin embargo, éstos no cuentan con valores altos de resistencia a la humedad.

El uso de nanopartículas para esta aplicación representa una gran ventaja económica para estos empaques, dado que la interacción entre la red de celulosa y las nanopartículas del recubrimiento se puede incrementar gracias a la incorporación de diversos grupos funcionales sobre las nanopartículas, resultando en la mejora de las propiedades hidrófobas debido a las interacciones químicas entre éstas y la matriz orgánica. Usualmente las partículas inorgánicas, como es el caso del óxido de silicio, tienen una superficie que tiene una menor compatibilidad con los compuestos orgánicos, ya sean polímeros del tipo poliolefinas o iónicos del tipo amidas o aminas, fibras de papel u otros biopolímeros. Para poder lograr una mayor compatibilidad se busca que la superficie de las nanopartículas reaccione por diferentes métodos, por ejemplo, mediante el auto-ensamblaje con productos que contengan grupos que al reaccionar puedan ser más compatibles con los polímeros y permitan mejores propiedades hidrófobas. En otras palabras, mediante la modificación química se añaden grupos funcionales a la superficie de las nanopartículas para permitir una mejor incorporación o compatibilidad con los productos orgánicos como los polímeros u otras matrices de materiales como el papel.

Este tipo de nanopartículas se proponen en la patente española ES2354545 A1, la cual sugiere el uso de nanomateriales funcionalizados en la producción de nanocompuestos, para obtener diferentes propiedades funcionales.

A continuación se presentan resúmenes y referencias de patentes otorgadas, de solicitudes de patente y de publicaciones científicas consideradas en el análisis de la técnica anterior relacionada con recubrimientos hidrófobos para uso en papel y cartón.

En el documento US7943234 denominado "Recubrimientos nanotexturados súper o ultrahidrófobos" se describe una composición de revestimiento superhidrófoba o ultrahidrófoba que incluye un polímero que puede ser un homopolímero o copolímero de polialquileno, poliacrilato, polimetilacrilato, poliéster, poliamida, poliuretano, polivinilarileno, éster de polivinilo, copolímero de polivinilarileno/alquileno, polialquilenóxido o sus combinaciones con partículas que tienen un tamaño promedio de 1 nm a 25 micras, tal que propicia un ángulo de contacto de agua entre aproximadamente 120 ° y unos 150 ° o más. En particular, la partícula es de sílice que ha sido tratada previamente con un silano.

La solicitud de patente internacional WO2010000476 describe un material compuesto que comprende un material poroso y nanopartículas, material compuesto que, de acuerdo con el "Resumen de la invención" del documento WO2010000476, se caracteriza por que las nanopartículas comprenden un derivado de sílice seleccionado del grupo que consiste en alcoxisilanos. y polialcoxisilanos, en donde dichos alcoxisilanos y polialcoxisilanos comprenden al menos un grupo amino. La solicitud describe por separado dos procesos diferentes para obtener materiales compuestos con materiales porosos y nanopartículas: uno para superficies de madera y otro para un material poroso, que puede ser papel. Cada uno contiene explicaciones diferentes y específicas sobre cómo generar / sintetizar las nanopartículas y cómo unir las al material poroso.

En el método para superficies de madera, las nanopartículas se preparan, y se aíslan, antes de aplicarse a las

superficies de madera, por métodos conocidos en la técnica, tales como la condensación física en fase gaseosa; un proceso de conversión solución-aerosol con bases químicas que comienza con sales solubles en agua del material fuente; condensación de vapores metálicos durante la rápida expansión en una boquilla supersónica; desgaste y pirólisis; evaporación por plasma térmico de partículas de tamaño micrométrico pequeño debido a la energía de a, y agregación en gas inerte. Posteriormente se prepara un nanofluido que contiene las nanopartículas, que se utiliza para empapar la lámina de madera. El nanofluido, que es preferiblemente agua, puede contener estabilizantes y / o surfactantes, y alcoholes. La temperatura de remojo está en general entre 20°C y 60°C, pero no se menciona ningún rango de pH en particular. En esta realización para superficies de madera, los derivados de sílice se presentan inicialmente como uno de los posibles ejemplos de compuestos aplicados a la superficie de nanopartículas, aunque se dice que se prefieren particularmente las nanopartículas que comprenden silanos que contienen grupos amino (y, entre ellos, alcoxisilanos y polialcoxisilanos). Además de los alcoxisilanos y polialcoxisilanos, las nanopartículas también pueden comprender fluorocarbonos o fluoropolímeros y otros polímeros opcionales. Las nanopartículas preparadas con un silano que contiene un amino, aminopropiltriethoxisilano, y fluorocarbono como surfactante, son las únicas cuya preparación se describe en los Ejemplos; una chapa empapada con un nanofluido que comprende dichas partículas mostró una mejor repelencia al agua.

En el otro proceso del documento WO201000476, donde uno de los posibles materiales porosos mencionados es papel, sólo se mencionan en la introducción del método nanopartículas que comprenden alcoxisilanos y polialcoxisilanos con al menos un grupo amino. No se preparan y aíslan antes de aplicarse a las superficies de los materiales porosos, sino que el material poroso se empapa con una composición que comprende el precursor de óxido metálico (se prefiere un tetraalcoxisilano), y las partículas con grupos silano que contienen grupos amino se generan *in situ*, quedando unido al material poroso por un proceso conocido como proceso Stöber, proceso que requiere el uso de amoníaco o aminas como catalizadores y, por lo tanto, un pH básico. Las ventajas para las láminas de madera (mejor resistencia a la radiación UV y las condiciones atmosféricas, mantenimiento de la apariencia natural, hidrofobicidad y oleofobicidad) son las que se discuten principalmente, mencionándose la resistencia mejorada al agua o al fuego para los textiles; no se muestra ni se menciona que se esperen ventajas para el papel. Los ensayos de hidrofobicidad se describen para una chapa y una gasa de algodón recubierta con nanopartículas de silano que contienen grupos amino; la oleofobicidad se analiza para otra chapa recubierta.

La patente US7927458 denominada "Artículos de papel que muestran resistencia al agua y método para prepararlos" se refiere a un procedimiento para preparar papel encolado y cartón que incorpora en el proceso una composición que comprende uno o más polímeros hidrófobos en donde los polímeros hidrófobos, la cantidad de tales polímeros y la proporción en peso de almidón y del tal polímero en la composición se seleccionan de tal manera que el papel y cartón exhiben un valor de Cobb igual o menor que 25 g/m<sup>2</sup> y un papel encolado o cartón formado por el proceso.

El documento US7229678 titulado "Estructura laminada de barrera para empaquetar bebidas" describe un material de empaquetado laminado, el cual comprende desde una primera capa exterior de un polímero de polietileno de baja densidad, un sustrato de cartón, una primera capa de recubrimiento interior laminado de nylon con una capa unión de resina, una capa soplada por extrusión que comprende una primera capa del polímero polietileno de baja densidad, una capa de unión, una primera capa interior de EVOH, una segunda capa de unión, una segunda capa interior de EVOH, una tercera capa de unión y una segunda capa interior del polímero polietileno de baja densidad, y una capa más interna que está en contacto con el producto de polietileno de baja densidad.

El documento US6949167 titulado "Productos de pañuelos de papel que tienen aditivos hidrófobos depositados uniformemente y humectabilidad controlada" describe productos que contienen un aditivo hidrófobo, tal como un polisiloxano. Adicionalmente los productos de papel se tratan además con un agente humectante.

La patente US6830657 titulada "Dispersiones catiónicas hidrófobas estabilizadas por copolímeros de maleimida de bajo peso molecular, para el apresto de papel" se refiere a un método para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros hidrófobos dispersos en forma de partículas con un diámetro medio inferior a 100 nm estabilizados solamente con un surfactante macromolecular basado en un copolímero anhídrido imida estireno / maleico de bajo peso molecular. También se refiere al uso de dicha dispersión para el tratamiento de papel.

El documento US6187143 titulado "Proceso para la fabricación de papel hidrófobo o cartón hidrófobo, y una composición de apresto" se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel o cartón hidrófobo mediante encolamiento de resina de colofonia, un agente orgánico complejo que se utiliza junto con la resina de colofonia. También se refiere a una composición de encolamiento. Después de la aplicación del aditivo hidrófobo a una o más superficies de la lámina de base, el agente humectante mejora las propiedades de humectabilidad de la lámina de base.

La patente US5624471 titulada "Abrasivos recubiertos con cubierta de papel impermeable" describe un papel abrasivo recubierto impermeable hecho en una máquina encoladora que comprende un aglutinante curable por radiación que es hidrófobo cuando se polimeriza.

En el documento US4268069 con título "Papel recubierto con una composición de recubrimiento microcapsular que contiene sílice hidrófoba" se describe una composición de recubrimiento que comprende microcápsulas que

contienen aceite dispersas en una fase acuosa continua, fase que también contiene partículas de sílice finamente divididas y un aglutinante para dichas microcápsulas y dichas partículas de sílice. Las partículas de sílice se han tratado con un material orgánico tal como un compuesto de silicio orgánico para dar a las partículas una superficie hidrófoba. La composición de recubrimiento tiene utilidad en la fabricación de papel recubierto con microcápsulas. Tal papel se caracteriza por una reducción sustancial del manchado cuando se utiliza en aparatos de fotocopia que utilizan una línea de contacto de presión para ayudar a la transferencia de la imagen de polvo desde un cinturón de fotorreceptores al papel.

La solicitud de patente US20110008585 con título "Cartón corrugado resistente al agua y método para prepararlo" describe un método para preparar cartón corrugado resistente al agua compuesto de un medio corrugado tratado con un agente hidrófobo en ambos lados y un revestimiento tratado con un agente hidrófobo en al menos un lado de la superficie. El revestimiento y el medio corrugado son adheridos mediante un adhesivo preparado con un portador de almidón, almidón crudo, bórax, una resina hidrófoba, un aditivo para mejorar la penetración y agua. El portador de almidón está compuesto de almidón cocido y crudo. El revestimiento y el medio corrugado son tratados con el agente hidrófobo antes de ser pegados. Las resinas hidrófobas incluyen resinas de resorcinol-formaldehído, resinas de urea-formaldehído.

La solicitud de patente US20110081509A1 con título "Contenedor degradable para aislamiento del calor" describe un contenedor que incluye un cuerpo contenedor hecho de papel, una capa impermeabilizante y una capa de espuma. El cuerpo del recipiente tiene una superficie exterior y una superficie interior. La capa de impermeabilización está revestida en la superficie interna. La capa impermeabilizante se compone principalmente de polvo de talco, y resina de carbonato de calcio. La capa de espuma está dispuesta sobre al menos una parte de la superficie exterior. La capa de espuma se comprende refuerzos y un polvo termo-expandible. El aglutinante se selecciona de un grupo que consta de resina de acetato de polivinilo, resina de etileno, resina de acetato de vinilo, resina de ácido poliacrílico y una mezcla de las mismas. El polvo termo-expandible comprende una pluralidad de microcápsulas termo-expansibles, cada una de las cuales comprende una cubierta exterior de polímero termoplástico y un disolvente de bajo punto de ebullición recubierto por la cubierta exterior de polímero termoplástico.

La solicitud de patente US20110033663 con título "Materiales y superficies superhidrófobos y superhidrófilos y métodos" describe un método de aplicación general que no requiere más de un paso el cual facilita la preparación de superficies superhidrófilas o superhidrófobas de área grande en una variedad de sustratos tales como por ejemplo, vidrio, metal, plástico, papel, madera, hormigón y de mampostería. La técnica implica la polimerización por radicales libres de monómeros comunes acrílicos o estirénicos en presencia de disolventes porogénicos en un molde o sobre una superficie libre.

La solicitud de patente US20100233468 con título "Nanocomposición biodegradable para la aplicación de recubrimientos protectores sobre materiales naturales" se refiere a un método para fabricar una composición biodegradable que contiene nanopartículas de celulosa para formar un recubrimiento protector sobre materiales naturales. Uno de sus objetos es proporcionar una composición para formar una capa de recubrimiento protector sobre un material natural biodegradable que imparte al material resistencia al agua y resistencia a las grasas. Es otro objeto proporcionar una composición para formar una capa protectora en materiales naturales biodegradables que se basa en el uso de nanopartículas de celulosa y que protege a estos materiales de hinchazón, deformaciones y daños mecánicos durante el contacto con agua, otros líquidos acuosos, o grasos.

La solicitud de patente US20100311889 con título "Método para fabricar una tira de papel de recubrimiento, utilizando un espesante acrílico con una cadena hidrófoba ramificada, y la tira obtenida" es un método para la fabricación de una hoja de papel recubierta que contiene un material mineral, utilizando como agente para engrosar la hoja, un polímero soluble en agua que comprende al menos un monómero aniónico de etileno insaturado y al menos un monómero oxialquilo de etileno-insaturado que termina en un resto hidrófobo alquilo, alquilarilo, cadena de arilalquilo, arilo, saturado o insaturado, ramificado con 14 a 21 átomos de carbono y dos ramas cada uno con al menos seis átomos de carbono. El polímero se añade a la hoja ya sea directamente, o durante una etapa anterior cuando se muele, dispersa, o concentra el material mineral en agua, que puede o no ser seguida por una etapa de secado. De esta manera, la retención de agua de la barbotina se mejora, lo que contribuye a una mejor imprimibilidad del papel recubierto por la hoja.

El documento US20080188154 con nombre "Película laminada" describe un laminado que incluye al menos una capa de una película degradable en el medio ambiente, por ejemplo, una polilactida ("PLA") hecha de un polímero anualmente renovable fácilmente disponible, de recursos como el maíz. Una segunda capa puede ser un sustrato hecho de, por ejemplo, papel, tela tejida o no-tejida u hojas metálicas. La película degradable en el medio ambiente y el sustrato se adhieren entre sí mediante, por ejemplo, poliméricos extruidos o adhesivos tales como adhesivos a base de agua, de fusión en caliente, con disolvente o sin disolvente. La elección del adhesivo depende del tipo de sustrato a ser laminado con la película degradable en el medio ambiente y las propiedades deseadas de la estructura compuesta laminada resultante (es decir, el "laminado"). La primera capa se recubre con un polímero líquido, una dispersión de nanopartículas, una deposición metálica o una deposición de óxido de silicón tal que la permeabilidad a los gases de la primera capa se reduce. Dichos laminados de películas encuentran uso, por ejemplo, en los envases, sobres, etiquetas y la impresión de formas, publicaciones comerciales y en la industria de impresión digital.

- 5 La solicitud de patente US20080265222A1 con título "Material de relleno que contiene celulosa para productos de papel, pañuelos de papel o cartón, método para su producción, producto de papel, pañuelo de papel o cartón que contiene tal material de relleno, o una mezcla en seco utilizada para ello" describe la modificación superficial de fibras de celulosa con aplicación de nanopartículas para producir papel y cartón de empaque. Con ventaja en producción y reciclado del producto. Además, otras diferentes ventajas son su capacidad de actuar como repelente de humedad, añadir blancura y brillo al papel y cartón, biocida, antiestático, y retardante de llama. Celulosa nanodispersada y en combinación con otros componentes como adhesivos, láminas de polivinilo, floculantes, sistemas de nanopartículas (no mencionadas), polímeros, aditivos antideslizantes, un aditivo para la fijación del pigmento, blanqueadores, antiespumantes o conservadores.
- 10 La solicitud de patente US20080113188 con título "Recubrimientos hidrófobos de silanos híbridos orgánicos-inorgánicos" describe un recubrimiento hidrófobo que puede ser formado a partir de una solución que incluye, por ejemplo, silicatos modificados orgánicamente mezclados con agentes de acoplamiento. Específicamente, se puede formar una solución sol-gel (por ejemplo, a temperatura ambiente) la cual incluye una pluralidad de precursores alcoxisilano que contienen al menos un precursor glicidoxi-alcoxisilano. La solución sol-gel puede ser una solución sol-gel mixta formada incluyendo una primera solución mezclada con una segunda solución. La primera solución puede incluir uno o más precursores glicidoxi-alcoxisilano, y la segunda solución puede incluir al menos un precursor glicidoxi-alcoxisilano. Se puede añadir un agente de acoplamiento y hacerlo reaccionar con la solución sol-gel (mixta) formando la solución de recubrimiento, que puede ser aplicada sobre un sustrato que necesita ser protegido contra la corrosión o de agentes biológicos y o químicos.
- 15
- 20 En la solicitud de patente US20080041542 con título "Materiales compuestos de celulosa que comprende partículas hidrófobas y su uso en productos de papel" se proponen películas poliméricas compuestas, preparadas por la deposición con disolventes de una suspensión de puntos cuánticos (QDs) en una solución triacetato de celulosa (CTA). Las películas fueron robustas y poseían las propiedades ópticas propias de los puntos cuánticos. Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las películas revelaron que los puntos cuánticos se dispersaron bien dentro de la matriz de la película CTA. La hidrólisis alcalina selectiva de películas QD / CTA en NaOH 0,1 N durante 24 horas dio como resultado la conversión de la superficie de CTA en celulosa regenerada. Las propiedades ópticas de las películas se probaron tanto antes como después de la reacción de hidrólisis utilizando espectroscopia de fluorescencia, y se encontraron en general inalteradas. Las superficies de celulosa de las películas permiten la incorporación superficial de películas con tratamiento alcalino en las hojas de papel.
- 25
- 30 La solicitud de patente US20030211050 titulada "Composiciones que comprenden poliorganosiloxanos aniónicos funcionalizados para modificar superficies hidrofóticamente e incrementar el suministro de agentes activos a las superficies tratadas con ellas" describe composiciones y métodos para tratar y modificar superficies y para mejorar el suministro de agentes activos a las superficies tratadas con las mismas, en donde las composiciones comprenden polímeros de siloxano funcionalizados con fracciones sobresalientes que comprenden dos o más grupos aniónicos, al menos un grupo aniónico el cual puede ser un grupo carboxi. Cuando se aplica a una superficie adecuada, la presente composición forma una capa del polímero de siloxano aniónico funcionalizado sustancialmente hidrófoba en la superficie tratada.
- 35
- 40 La solicitud de patente US20030012897 denominada "Tubo de cartón resistente a líquidos, y método y aparato para prepararlo" se refiere a un tubo de cartón que se vuelve resistente a líquidos por recubrimiento parcial o total del tubo con partículas de tamaño submicrónico de materiales inorgánicos que se tratan para ser hidrófobos y/o oleóforos. Estas partículas pueden ser aplicadas directamente al cartón, alojándose en los poros superficiales de manera que las partículas se adhieren al cartón. Alternativamente, una capa delgada de un agente aglutinante pegajoso o adhesivo puede aplicarse primero al cartón y luego las partículas se pueden aplicar de tal manera que se adhieren al agente aglutinante. Convenientemente, las partículas tienen una gran área superficial por gramo; en una realización, por ejemplo, las partículas de sílice que son empleadas tienen un área superficial de alrededor de 90-130 m<sup>2</sup>/g. Como resultado, las partículas crean una superficie sobre el cartón que es altamente repelente de líquidos.
- 45
- 50 En la solicitud de patente US20030109617 titulada "Método para el pretratamiento de una carga, carga modificada con un polímero hidrófobo y uso del polímero hidrófobo" se describe una carga modificada utilizada en la fabricación de papel o similares, la preparación del material de carga y su uso. La carga modificada comprende una carga conocida como por ejemplo carbonato de calcio, caolín, talco, dióxido de titanio, silicato de sodio y trihidrato de aluminio o sus mezclas, y un polímero hidrófobo hecho de monómeros polimerizables, que se añade a la carga como una dispersión de polímero o una solución de polímero.
- 55 En la solicitud de patente US20020069989 titulada "Ligante para papel que utiliza dispersiones de látex de copolímeros hechos de monómeros/polímeros hidrófobos de tipo estireno / anhídrido maleico de baja masa molecular" se describen dispersiones de látex usadas en formulaciones de un ligante para papel las cuales hacen posible obtener valores DE COBB aceptables, incluso con papeles de impresión y escritura o papeles de envoltura obtenidos a partir de pulpas del reciclado o pulpas destintadas mecánicamente.

La solicitud de patente US20020032254 con título "Dispersión de polímero hidrófobo y procesos para su preparación" se refiere a una dispersión de polímero hidrófobo y un proceso sin disolventes para la preparación de la misma. De acuerdo con la invención, la dispersión contiene éster de almidón, junto con aditivos de dispersión conocidos como tales. De acuerdo con el proceso, el polímero se mezcla primero con un plastificante para obtener una mezcla de polímeros plastificados. La mezcla de polímeros plastificados se mezcla entonces con aditivos de dispersión y agua a una temperatura elevada para formar una dispersión. La plastificación del polímero y la dispersión de la mezcla en agua se pueden realizar en un extrusor. La dispersión obtenida se homogeneiza con el fin de mejorar su estabilidad. La dispersión obtenida por la invención se puede utilizar para el recubrimiento de papel o cartón, como una base o un componente de pintura o en adhesivos de etiquetado, y también es adecuada para la producción de películas depositadas y como un aglutinante en materiales basados en fibras de celulosa, así como para preparaciones de recubrimiento medicinales.

La solicitud de patente WO2011059398A1 titulada "Nanopapel fuerte" se refiere a nanopapel que comprende una arcilla y nanofibras de celulosa microfibrilada en los que las nanofibras MFC y las capas de arcilla están orientadas sustancialmente paralelas a la superficie del papel. La invención se refiere además a un método para fabricar el nanopapel y el uso del mismo.

La solicitud de patente WO2009091406A1 con título "Cartón recubierto con compresibilidad incrementada" se refiere a un cartón recubierto con una mejor compresibilidad, que permite una mejora de la suavidad a una presión superficial baja. El recubrimiento compresible tiene como base nanofibras con un diámetro menor a 1000 nm. Una de las reivindicaciones es que el índice de suavidad de PakerPrint aumenta 1,2 unidades cuando la presión superficial aumenta entre 5 y 10 Kg/cm<sup>2</sup>. Se aplica el procedimiento señalado en la norma TAPPI T555 0m-99. Las nanofibras pueden ser 1). Biopolímeros: polímero natural, quitosano, un polímero biocompatible, policaprolactona, óxido de polietileno, y combinaciones de los mismos. 2). Compuestos inorgánicos: sílice, aluminosilicatos, TiO<sub>2</sub>, TiN, Nb Os, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, óxido de TiN, entre otros. 3). Resinas: tales como poliéster, éter y éster de celulosa, resina poliacrílica, polisulfuro, copolímeros, etc. Estas nanofibras se encuentran en combinación con un aglutinante que puede ser un polímero seleccionado del grupo de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y sus combinaciones. Las nanofibras se pueden mejorar adicionando aditivos oleófilos e hidrófilos que pueden estar combinados con grupos fluorocarbonados.

La solicitud de patente WO2008023170A1 titulada "Control a medida de las propiedades superficiales mediante modificación química" describe un proceso para producir un polímero o un sustrato inorgánico que es capaz de adherirse a más de un material mediante la funcionalización de la superficie uniéndose al sustrato mediante un carbono precursor. Nanopartículas (fullerenos C<sub>60</sub> o nanotubos) presentes en un sistema adhesivo que comprende un polímero que puede seleccionarse de poliolefinas, poliésteres, resinas epoxi, poliacrilatos, poliacrílicos, poliamidas, politetrafluoroetileno, poliglicósidos, polipéptidos, policarbonatos, poliéteres, policetonas, cauchos, poliuretanos, polisulfonas, polivinilos, celulosa y copolímeros de bloques.

La solicitud de patente WO2004035929A1 titulada "Método para producir un sustrato multicapa recubierto que tienen propiedades de barrera mejoradas" describe la producción de un sustrato recubierto que consiste en la formación de un compuesto de múltiples capas de flujo libre, con al menos dos capas con distinta función de barrera y el mecanismo de contacto del compuesto con el sustrato. Dependiendo de la función antibarrera será requerido el número de capas. Las nanopartículas laminares (no mencionadas), las cuales están inmersas en un aglutinante pueden ser látex de estireno-butadieno, estireno acrílico, látex de acrilonitrilo, látex de anhídrido maleico, polisacáridos, proteínas, polivinilpirrolidona, alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo, celulosa y sus derivados, entre otros. Las reivindicaciones para el sustrato recubierto son: 1). Índice de transmisión de vapor menor que 40 g/(m<sup>2</sup>/día). 2). Valor de Cobb 10 minutos menor que 12 g/m<sup>2</sup>. 3). Valor de transmisión de oxígeno menor que 150 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>/24 h/bar) (1 atm, 23° C, 90% humedad relativa).

La solicitud de patente WO2003078734A1 con título "Composición para el tratamiento de superficies de papel" describe un tratamiento de superficies de papel y cartón con mezclas de nanopartículas inorgánicas y pigmentos orgánicos en forma de placa, en solución acuosa, que actúan como agente hidrófobo, antiespumante, blanqueador, que mejora la calidad de impresión en papel y además es de bajo costo. Nanopartículas de sílice y CaCO<sub>3</sub> precipitado, o mezclas de ambas. Las nanopartículas están dispersas en látex (polímero) seleccionado del grupo: butadieno-estireno, acrilato, acrilato de estireno, acetato de polivinilo y sus mezclas.

Los documentos WO0076862A1 y ES2304963T3 titulados "Estructura laminada multicapa de resina/papel, que contiene al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla y materiales de empaquetamiento hechos de los mismos" describe una estructura laminada para empaquetar y otras aplicaciones distintas del empaquetamiento comprendiendo: un sustrato de papel y al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla que comprende partículas de nanoarcilla con un espesor que varía de 0,7 a 9,0 nanómetros aplicado a dicho sustrato de papel (4), donde dicha capa de compuesto de polímero/nanoarcilla está compuesta de una mezcla de una resina polimérica con efecto barrera y una nanoarcilla, donde dicha nanoarcilla está dispersa en la resina polimérica de barrera en una escala nanométrica y la cantidad de nanoarcilla en la capa de compuesto representa del 0,5 al 7,0% en peso de la capa de material compuesto.

- 5 La patente CN1449913A con título “Cartón corrugado impermeable con nanopartículas” describe un papel corrugado a prueba de agua. Está formado por varias capas de cartón kraft forrado y papeles corrugados como materias primas que son, respectivamente, colocados entre placas de revestimiento de Kraft. Dichas placas de kraft y las materias primas son sometidas al proceso de inmersión en aceite y tratamiento de resistencia a la humedad, y posteriormente son protegidas por un adhesivo microparticulado que contiene nano-carbonato de calcio.
- 10 La solicitud de patente CN101623853A con título “Papel de lija impermeable con resinas en su totalidad” reivindica un papel lija de resina impermeable, que comprende seis capas de una capa abrasiva, una capa de adhesivo, una capa base para el adhesivo, una capa superficial tratada de papel lija, una capa original de papel lija, y una capa con tratamiento impermeable de arriba abajo; en donde la capa adhesiva es una mezcla de resina de urea formaldehído, hierro rojo y cloruro de amonio; la capa de adhesivo base es una mezcla de resina acrílica soluble en agua, resina de amonio, fluoruro y de hierro rojo; la capa superficial tratada del papel de lija es una mezcla de hule de látex de estireno-butadieno nanométricos, una solución de almidón modificado, agua y agente penetrante JFS; la capa de tratamiento impermeable es una mezcla de látex de estireno-butadieno nanométricos, una solución de almidón modificado, y agente penetrante JFS.
- 15 El documento CN2871192Y con título “Material de papel decorativo protector del medio ambiente” describe un tipo de material de papel para decoración y protección del medio ambiente, el cual comprende cartón corrugado en el cual se ha fijado un nano-capa impermeable. El anterior cartón corrugado está hecho de cartulinas onduladas BE, y puede tener una o varias cartulinas BE. La invención no solo tiene las funciones de resistencia al agua, o al fuego sino también protección al medio ambiente y un bajo precio.
- 20 En la patente CN2557325Y con título “Cartón corrugado impermeable con nanopartículas” se describe un cartón corrugado impermeable nanoparticulado mediante la adopción de tecnología de partículas de carbonato de calcio de grado nano. La invención incluye una pluralidad de capas de cuero y cartón corrugado, dispuestas ente las capas de cuero. Las capas de cuero y el cartón corrugado se unen por un enlace de nanopartículas de carbonato de calcio. La utilidad de la invención está orientada al envasado de alimentos y el transporte de mercancías grandes.
- 25 En la solicitud de patente DE102004014483A1 con título “Composición de recubrimiento, útil para recubrimiento antimicrobiano y para proporcionar propiedades antimicrobianas a los sustratos (p.ej. papeles, textiles), que comprende un recubrimiento inorgánico poroso contenido en una distribución homogénea y un polisacárido catiónico” se describe un recubrimiento polimérico antimicrobiano cuya matriz incorpora óxidos inorgánicos que mejoran las propiedades mecánicas y antimicrobianas. Dicho recubrimiento puede ser aplicado en sustratos de papel o textiles y comprende una capa porosa inorgánica en una distribución homogénea y un polisacárido catiónico. Nanosol SiO<sub>2</sub>, el cual se distribuye en forma homogénea en un polisacárido catiónico.
- 30 En la solicitud de patente JP2009173909A con título “Proceso para la producción de nanofibras de celulosa, y catalizador para la oxidación de celulosa” se menciona la producción de nanocelulosa a partir de derivados de 4 hidroxilo que proporcionan hidrofobicidad.
- 35 La solicitud de patente JP2001163371A con título “Cuerpo de empaquetamiento con una capa de compuestos inorgánicos” se refiere a un método para mejorar las propiedades de barrera a los gases para un cuerpo para embotellado el cual consiste en recubrir el cuerpo para embotellado con un sol-gel o con un material nanocompuesto para crear una película sobre la superficie del contenedor la cual mejora las propiedades de impermeabilidad a los gases.
- 40 La patente EP1925732A1 con título “Material de empaquetamiento con un recubrimiento barrera” describe un material de empaquetamiento para bienes sólidos o líquidos que contienen papel, cartón, cartulina, tela, lana, artículos de madera, celulosa natural, de plástico o de sus compuestos, la cual comprende una capa resistente a la humedad y polímeros activos con micropartículas suspendidas y/o microarcillas. Una reivindicación independiente es un método de fabricación (A) de un recubrimiento polimérico lineal, que tiene lugar después de la preparación de material de base, o en el proceso de separación.
- 45 La patente EP1736504A1 con título “Material de barrera y método para prepararlo” describe que las propiedades de barrera de un material impermeable a los gases solubles en agua se mejoran si el material se mezcla con nanopartículas de carbonato de calcio las cuales tienen un tamaño de 10 a 250 nanómetros. El material de barrera se encuentra en un sustrato para proporcionar un sustrato con propiedades de impermeabilidad a los gases. Una capa de material sellable por calor puede ser aplicada a la superficie expuesta del material de barrera. También se describe un método para fabricar el sustrato recubierto. El sustrato puede ser de papel, cartón o cartulina.
- 50 En el artículo titulado “Desarrollo de un recubrimiento superhidrófobo sobre la superficie de cartulina usando la pulverización de líquidos en una llama”, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 436-445, se describe un método para la generación de recubrimientos a nanoescala en un proceso continuo de bobina a bobina a presión normal. El recubrimiento nanoestructurado y transparente, basado en nanopartículas de dióxido de titanio, fue depositado con éxito en línea en condiciones atmosféricas, sobre cartón recubierto de pigmento usando un método de pulverización térmica llamado Pulverización de Líquidos mediante Llamas (LFS: *Liquid Flame Spray*). Se describe el proceso de recubrimiento por LFS y se discuten las influencias de los parámetros del proceso sobre la calidad del recubrimiento.
- 55

Se investigó en el nanorecubrimiento con un microscopio electrónico de barrido de emisión de electrones de campo de barrido (FEG-SEM), un microscopio de fuerza atómica (AFM), un espectroscopio de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y una medición del ángulo de contacto con el agua. Los ángulos de contacto con el agua más altos en la superficie del cartón nano-recubierto fueron de más de 160°. Las gotas de agua que cayeron fueron capaces de rebotar en la superficie, lo que se ilustra con imágenes del sistema de vídeo de alta velocidad. A pesar de la alta hidrofobicidad, el recubrimiento mostró una naturaleza pegajosa, creando alta adhesión a las gotas de agua tan pronto como el movimiento de las gotitas se detuvo. El nanorecubrimiento con cobertura completa del sustrato se produjo a velocidades de línea de hasta 150 m/min. Por lo tanto, el recubrimiento del LFS ha de ampliar el potencial a nivel industrial como un método económico y eficiente para los volúmenes grandes de recubrimiento a altas velocidades en línea.

El artículo "Humectabilidad ajustable de cartulina mediante deposición de nanopartículas por pulverización de líquidos en llamas". Applied Surface Science 257(2011) 1911-1917, describe el uso del proceso de Pulverización de Líquidos mediante Llamas (LFS) para depositar nanopartículas de TiOx y SiOx sobre cartón para controlar las propiedades de humectación de la superficie. En el proceso LFS es posible crear superficies superhidrófobas o superhidrófilas. Los cambios en la humedad están relacionados con las propiedades estructurales de la superficie, que se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y un microscopio de fuerza atómica (AFM). Las propiedades de la superficie se pueden atribuir como una correlación entre las propiedades de humedad del cartón y la textura superficial creada por las nanopartículas. Las superficies se pueden producir en línea en un proceso en un paso de bobina a bobina sin modificaciones adicionales. Por otra parte, las superficies funcionales con hidrofiliidad o hidrofobicidad ajustables pueden ser fabricadas simplemente mediante la elección de los precursores líquidos adecuados.

El artículo "Modificaciones de superficies de papel o cartón con un recubrimiento polimérico nanoestructurado", Progress in Organic Coatings 69(2010)442-454., describe nanopartículas orgánicas sintetizadas por imidización de copolímeros de estireno / anhídrido maleico, que son depositadas como primera capa sobre sustratos de papel y cartón de una dispersión acuosa estable con un contenido máximo de sólidos de 35% en peso. En este documento se discuten la morfología, características fisicoquímicas y propiedades de superficie de los recubrimientos, utilizando microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, mediciones de ángulo de contacto y la espectroscopia Raman. Debido a la alta temperatura de transición vítrea de las nanopartículas poliméricas, se forma un único recubrimiento microestructurado a nanoescala para favorecer la mejora en el brillo, las propiedades de impresión (prueba de chorro de tinta de impresión y prueba de impresión off-set), la hidrofobicidad de la superficie (con un ángulo máximo de contacto de agua de 140°) y la repelencia del agua (reducción de valores de Cobb). La interacción de las capas de nanopartículas con el papel de celulosa da como resultado la mejora de la resistencia mecánica del papel, y se atribuye a los enlaces de hidrógeno entre las nanopartículas y las fibras celulósicas.

Como se puede observar, los productos que más se han utilizado, en general, son las nanopartículas (dispersas en sustratos poliméricos), tales como el carbonato de calcio, el óxido de silicio, el óxido de titanio, los nanotubos de carbono, fullerenos, entre otros.

Las nanofibras de celulosa derivada de 4 hidroxil TEMPO, nanofibras de biopolímeros, nanofibras inorgánicas o de resinas, son otro tipo de nanomateriales utilizados en la fabricación de papel y/o cartón con propiedades hidrófobas. En algunos artículos científicos se encontró el uso de ciertos tratamientos como la aplicación de óxidos de silicio o de titanio mediante el proceso de "Pulverización de Líquidos mediante Llamas".

De lo anterior y de pruebas experimentales realizadas por los autores de la presente invención se concluye que aún existen oportunidades de innovación en el desarrollo de recubrimientos a base de nanopartículas que permitan mejores propiedades del papel y del cartón. Por ejemplo, es deseable que el recubrimiento, después de su aplicación, no afecte a la impresión del papel o cartón y que mejoren además la adhesión en las aletas o áreas que requieran pegado de las cajas de cartón obtenidas. Por otra parte, es deseable que la aplicación de los recubrimientos sobre el papel y el cartón no impidan el reciclaje de los correspondientes empaques. A partir de experiencias previas con otros productos por parte de los autores de la presente solicitud de patente, también se ha podido comprobar que el uso de óxidos metálicos como el óxido de silicio, sin funcionalizar correctamente, requieren de un mayor anclaje y además es posible que se desprendan con el tiempo ocasionando que se reduzca su desempeño durante el manejo de los empaques.

Para mejorar el desempeño de los recubrimientos hidrófobos sobre papel y cartón, se propone en la presente invención el uso de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con compuestos a base de silanos y de compuestos fluorocarbonados, y alternativamente el uso sinérgico del ultrasonido para mejorar la dispersabilidad de dichas nanopartículas de óxido de silicio durante su aplicación sobre las fibras de al menos una superficie del papel o cartón.

### Sumario de la invención

En vista de lo anteriormente descrito y con el propósito de dar solución a las limitaciones encontradas, es el objeto de la invención ofrecer un papel o cartón hidrófobo con nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con grupos funcionales silanos y compuestos fluorocarbonados enlazadas directamente a fibras de celulosa a través del

grupo funcional silano en al menos una de sus superficies, en el que el grupo funcional silano se selecciona del grupo que consiste en 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptometil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptoetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones; en donde el compuesto fluorocarbonado se selecciona del grupo que consiste en 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxiestireno, monómeros de acrilamida fluorados, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano, y sus combinaciones.

Asimismo es objeto de la presente invención ofrecer un método para elaborar un papel o cartón hidrófobo mediante los pasos de preparar una dispersión de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con grupos funcionales silanos y compuestos fluorocarbonados en un medio hidro-alcoholizado; a pH de 3 a 4,5; aplicar la dispersión en al menos una superficie del papel o cartón; y secar y curar el papel o cartón para enlazar directamente las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con grupos funcionales silanos y compuestos fluorocarbonados a las fibras de celulosa del papel o cartón mediante enlaces covalentes a través del grupo funcional silano libre de aminos, donde el grupo funcional silano se selecciona del grupo que consiste en 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptometil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptoetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones; en donde el compuesto fluorocarbonado se selecciona del grupo que consiste en 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxiestireno, monómeros de acrilamida fluorados, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano, y sus combinaciones

## Descripción breve de las figuras

Otras características de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada considerada en conexión con los dibujos adjuntos. Debe entenderse, sin embargo, que los dibujos están elaborados solamente como una ilustración y no como una definición limitativa de la invención, en los cuales:

La Figura 1 muestra un esquema de formación de enlaces de silanos en la superficie de nanopartículas de óxido de silicio formadas de acuerdo con la invención.

La Figura 2 muestra un esquema de formación de una corteza por polimerización de compuestos fluorocarbonados en las nanopartículas de acuerdo con la invención.

Las Figuras 3A, 3B y 3C muestran un esquema de fijación fisicoquímica de las nanopartículas de óxido de silicio con las fibras del papel o cartón por deshidratación de los grupos silanoles libres de acuerdo con la invención.

La Figura 4 muestra mediante un diagrama de bloques de las etapas del proceso de aplicación de recubrimientos hidrófobos sobre papel y cartón a base de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas de acuerdo con la presente invención.

La Figura 5 muestra una fotografía del ángulo de contacto con el agua del papel o cartón de la presente invención.

La Figura 6 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de un papel o cartón del estado de la técnica sin recubrimiento, en donde se ilustra la matriz de fibra de celulosa.

La Figura 7 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una fibra de celulosa de un papel del estado de la técnica sin recubrimiento.

La Figura 8 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de un papel o cartón con un recubrimiento tipo Michelman® de acuerdo con el estado de la técnica, en donde se ilustra que la matriz de fibras de celulosa queda cubierta por un recubrimiento tipo película.

La Figura 9 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una fibra de celulosa de un papel o cartón con un recubrimiento tipo Michelman® de acuerdo con el estado de la técnica, en donde se observa el recubrimiento tipo película que se extiende a otras fibras de celulosa.

La Figura 10 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de un papel o cartón con un recubrimiento de acuerdo con la invención, en donde se ilustra que no hay formación de película sobre la matriz, sino que son las fibras de celulosa las que están recubiertas.

La Figura 11 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una fibra de celulosa de un papel o cartón con un recubrimiento de acuerdo con la invención, en donde se observa el recubrimiento sobre la fibra de celulosa.

La Figura 12 muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de las fibras de celulosa del papel o cartón recubiertas de nanopartículas de óxido de silicio de acuerdo con la presente invención.

**Descripción detallada de la invención**

Los detalles característicos de la invención se describen en los párrafos siguientes junto con las figuras que los acompañan, los cuales tienen el propósito de definir la invención pero sin limitar el alcance de éste.

- 5 El objeto de la presente invención es reducir la cantidad de agua que puede absorber el papel o el cartón, una vez que sus fibras de al menos una de sus superficies ha sido recubierta con nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas, así como proponer un nuevo método para elaborar dicho papel o cartón que permita alcanzar valores de Cobb entre 8 y 25 g/m<sup>2</sup>. El valor de Cobb indica la capacidad de absorción de agua en papeles y cartones, así como la cantidad de líquido que penetra en los mismos; es decir, indica el peso de agua absorbida en un tiempo especificado por 1 m<sup>2</sup> de papel o cartón bajo condiciones normales.
- 10 De acuerdo con la presente invención, se confieren propiedades de hidrofobicidad al papel y al cartón a través del empleo de recubrimientos de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas y funcionalizadas con grupos fluorocarbonados y grupos del tipo silanos, en una dispersión coloidal hidro-alcohólica agitada por ultrasonido.
- Los grupos fluorocarbonados usados son : 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxiestireno, monómeros de acrilamida fluorados o 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano, y sus combinaciones.
- 15 Los grupos silano usados son: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptopetil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptopetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones.
- 20 Las características hidrófobas de los recubrimientos de nanopartículas de óxido de silicio sobre papel son maximizadas cuando el papel es inmerso en la suspensión hidro-alcohólica continuamente agitada por algún medio mecánico, bien sea con apoyo de ultrasonidos o no, y el recubrimiento resultante es secado y curado a temperaturas de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 170 °C. Una vez aplicado el calor para evaporar los disolventes que contiene la dispersión y al mismo tiempo promover el anclaje o enlace directo de las partículas sobre las fibras del papel, es posible obtener valores de Cobb de aproximadamente 8 g/m<sup>2</sup> a aproximadamente 25 g/m<sup>2</sup>.
- 25 Esta invención se destaca de las anteriores, debido a que el procedimiento de aplicación del recubrimiento no afecta la impresión del papel o cartón, mejorando además la adhesión en las aletas o áreas que requieran pegado de las cajas de cartón obtenidas. Por otra parte, el proceso de aplicación del recubrimiento, de acuerdo con la presente invención, sobre el papel y el cartón no impide el reciclaje de los empaques y facilita su adaptación a las máquinas industriales de fabricación de cajas. Los productos de papel y cartón así elaborados presentan altos niveles de
- 30 resistencia a la humedad y elevado ángulo de contacto agua-recubrimiento.
- Un concepto fundamental cuando se considera el empleo de materiales híbridos o materiales compuestos para lograr una determinada funcionalidad en un material como la hidrofobicidad de la celulosa y sus derivados es la compatibilidad entre los materiales orgánicos o poliméricos y los materiales inorgánicos. Esta compatibilidad normalmente se caracteriza por tener un cierto grado de antagonismo, ya que muchos de los materiales inorgánicos
- 35 tienen un carácter hidrófilo, mientras que los polímeros tienen carácter hidrófobo. Sin embargo, esta propiedad que puede ser antagónica en los materiales por separado puede tener un efecto sinérgico en un sentido o en el otro según se requiera en los materiales híbridos o compuestos.
- Esta situación hace que una parte importante del proceso de preparación de materiales compuestos se centre en cómo mejorar esta compatibilidad por la vía de modificar el carácter hidrófilo de los materiales inorgánicos para
- 40 lograr la mejor unión del material inorgánico-matriz orgánica en las zonas interfaciales de ambos materiales. Así, si queremos provechar el efecto de barrera de los materiales inorgánicos, estos deben estar fuertemente unidos a la matriz.
- La adhesión entre los materiales inorgánicos y la matriz polimérica puede ser atribuida a una serie de mecanismos que se pueden dar en la interfaz, como fenómenos aislados o por interacción entre ellos. Los métodos físicos y
- 45 químicos de modificación de la interfaz, promueven diferentes niveles de adhesión entre el material inorgánico y la matriz polimérica. Los tratamientos físicos pueden cambiar las propiedades estructurales y superficiales de los agregados inorgánicos influyendo en los enlaces mecánicos con la matriz polimérica. Sin embargo, muchos agregados fuertemente polarizados son incompatibles con polímeros hidrófobos. Cuando dos materiales son incompatibles, se puede actuar introduciendo un tercer material llamado agente de acoplamiento, el cual tiene
- 50 propiedades intermedias entre los otros dos, y de esta forma crear un grado de compatibilidad.
- Los compuestos químicos que contienen grupos metanol (-CH<sub>2</sub>OH) forman enlaces covalentes estables con las cargas de celulosa. También se pueden formar en esta reacción enlaces tipo puente de hidrógeno entre el agregado y la matriz.
- 55 La energía superficial de los agregados inorgánicos está estrechamente relacionada con la hidrofiliidad y con la hidrofobicidad de los materiales compuestos. Los silanos como agentes de acoplamiento que pueden contribuir a propiedades hidrófilas o hidrófobas de la interfaz. Los organosilanos son el principal grupo de agentes de

acoplamiento para polímeros con agregados de vidrio o de óxido de silicio. Los silanos han sido desarrollados para acoplar diferentes polímeros a los agregados minerales en la fabricación de materiales compuestos.

Los agentes de acoplamiento a base de silanos, pueden ser representados por la siguiente formula: R - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - Si(OR')<sub>3</sub>, donde n funcional = 0-3, OR' es un grupo alcoxi hidrolizable, y R es el grupo orgánico.

5 El grupo funcional orgánico (R) del agente de acoplamiento es el que produce la reacción con el polímero. Actúa como agente de copolimerización y/o para la formación de una red de interpenetración. Los alcalosilanos sufren hidrólisis, en la etapa de formación de enlaces tanto en medio ácido como en medio básico. Estas reacciones de silanos con los hidroxilos de la superficie de los agregados, pueden dar lugar a la formación de estructuras de polisiloxanos.

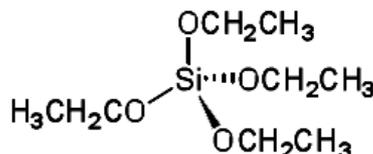
10 En la presente invención, se plantea el empleo de las técnicas de auto-ensamblaje para la funcionalización de nanopartículas de óxido de silicio previamente a su dispersión en una matriz polimérica.

El auto-ensamblaje puede ser definido como la formación espontanea de estructuras complejas a partir de unidades prediseñadas de menor tamaño. Las monocapas auto-ensambladas son unidades moleculares ordenadas que se forman por la adsorción espontánea (quimisorción) de un surfactante sobre un sustrato, conteniendo el primero un grupo funcional con afinidad por ese sustrato.

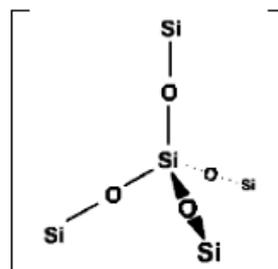
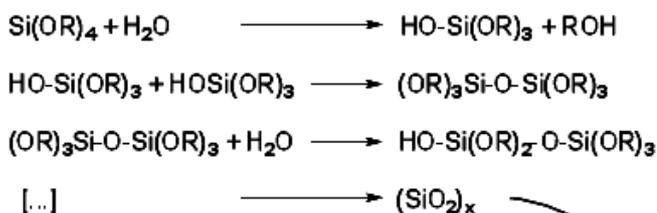
15

A continuación se describe la secuencia de reacciones de auto-ensamblaje que se realiza, de acuerdo con esta invención, con el propósito de preparar un material híbrido para impartirle a un papel o a un cartón un carácter hidrófobo o de resistencia a la absorción de agua.

20 Para la preparación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con la intención de generar dispersiones en una disolución hidroalcohólica se ha empleado como producto de partida el TEOS que se disuelve en una mezcla etanol-agua y se estabiliza a pH de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 3,75; esto se deja reaccionar a temperaturas de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 40 °C durante un tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 90 minutos, formando una disolución coloidal transparente o de color blanco.



25 Posteriormente, el TEOS tiende a hidrolizarse generando núcleos de fórmula (SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>



Se han empleado otros silanos tales como: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-

isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptometil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptoetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones, con el objetivo de sustituir los grupos hidroxilo y generar en la superficie de las nanopartículas de óxido de silicio grupos funcionales capaces de dar lugar a reacciones de auto-ensamblaje sobre las superficies de los núcleos de nanopartículas de óxido de silicio generados. En la Figura 1 se muestra como estos silanos pueden formar enlaces en la superficie de las nanopartículas de óxido de silicio formadas.

La tercera fase del proceso de síntesis de las nanopartículas de óxido de silicio funcionalizadas consiste en la creación de la corteza de las nanopartículas. La corteza de estas nanopartículas está formada por cadenas de moléculas fluorocarbonadas. Estas cortezas se preparan mediante reacciones de polimerización o de condensación sobre la superficie de los núcleos de las nanopartículas. Dependiendo del tipo de grupo funcional, se emplean diferentes moléculas para la formación de la corteza fluorocarbonada.

En alguna de estas polimerizaciones es necesaria la intervención de pequeñas cantidades de catalizadores, estos catalizadores son de tipo ácido, como los grupos carboxilo, compuestos de Cu(I), medio básico como amoníaco o carbonato potásico. Un esquema de reacción se muestra en la Figura 2.

Es necesario utilizar un bis-silano, tal como BAS, TETRA-S o BTSE y el compuesto fluorocarbonado con grupos silano. Estas reacciones se hacen a pH 3,5 y se dejan reaccionar 30 minutos a 25 °C. A partir de estas reacciones en tres etapas, se han preparado partículas de tamaños entre 10 nm y 130 nm. Se han usado grupos fluorocarbonados tales como 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxiestireno, monómeros de acrilamida fluorados o 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano. Los grupos del tipo silano usados son: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptometil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptoetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones.

A fin de evitar la aglomeración y la precipitación de las nanopartículas coloidales. En esta invención, se propone de manera alternativa el uso de ultrasonidos y el efecto sinérgico de la cavitación generada por los ultrasonidos y el auto-ensamblaje que evita que las nanopartículas una vez dispersadas se vuelvan a aglomerar. Debido a las repulsiones que se ejercen entre partículas, en un medio de dispersión adecuado y debido a la funcionalización superficial de las mismas, es posible lograr una buena dispersión de las mismas incluso a concentraciones superiores al 25 %.

En general, la dispersión ultrasónica se lleva a cabo mediante un generador de ultrasonidos a través de uno o más transductores piezoeléctricos que transforman la señal eléctrica en una vibración mecánica. Esta energía vibracional se transmite al líquido a una frecuencia de hasta 200.000 oscilaciones por segundo. Estas oscilaciones de presión y vacío crean una gran cantidad de microburbujas, que implosionan a gran velocidad contribuyendo a la disgregación de los clústeres de nanopartículas.

El empleo de forma combinada de ultrasonidos y/o pulsos de ultrasonidos en frecuencias comprendidas de aproximadamente 10 KHz a aproximadamente 150 KHz a temperaturas de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 250 °C en disolventes acuosos u orgánicos produce la disgregación de los clústeres de nanopartículas. Por otro lado, la adición de moléculas, con capacidad de funcionalizar la superficie de las nanopartículas mediante auto-ensamblaje, permite obtener nanopulvos con alto grado de disgregación de las partículas en el baño de ultrasonidos, debido principalmente a los grupos funcionales de las mismas que evitan que estas se agreguen debido las interacciones electrostáticas existentes entre las nanopartículas. Por otro lado, las nanopartículas auto-ensambladas y funcionalizadas permiten una mayor dispersión y evitan la aparición de clústeres de nanopartículas o agregados.

La dispersión de las nanopartículas auto-ensambladas se realiza en un medio hidro-alcoholizado, en donde la dispersión tiene una densidad de aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,99 g/cm<sup>3</sup> y un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 4,5.

El alcohol utilizado para preparar la dispersión puede ser etanol, propanol, metanol y sus combinaciones.

La deposición de las disoluciones coloidales de nanopartículas de óxido de silicio sobre al menos una superficie del papel o cartón da lugar a nanopartículas depositadas, sin que queden fijadas por algún tipo de interacción química o fisicoquímica sobre el mismo, salvo una oclusión física en los huecos que tiene el papel o cartón. Para la fijación fisicoquímica de las nanopartículas de óxido de silicio con las fibras del papel o cartón de al menos una de sus superficies externas es necesaria la deshidratación de los grupos silanoles libres dando lugar a una red tridimensional como se muestra en la Figura 3A.

Posteriormente durante el proceso de inmersión-extracción del papel, los silanoles migran y se depositan sobre el papel o cartón como se muestra en las Figuras 3B y 3C. Según pruebas experimentales llevadas a cabo por los inventores y a pesar de la funcionalización de las nanopartículas de óxido de silicio, en el recipiente que contiene la suspensión de las nanopartículas de óxido de silicio es necesario mantener la buena dispersión de las mismas y evitar que estas se aglomeren. En general, se acepta que las mezclas de polímeros orgánicos con partículas inorgánicas o metálicas dan lugar a una separación de fases con aglomeración de las nanopartículas que

posteriormente se traduce en propiedades pobres. Mas aún, cuando las partículas tienen diámetros por debajo de los 50 nanómetros, realmente es muy difícil obtener una mezcla homogénea si la cantidad añadida supera el 5 % en peso, o cuando los polímeros que se utilizan tienen una viscosidad elevada en estado fundido. Por este motivo son necesarios nuevos métodos como el ultrasonido que permitan alcanzar estos requisitos en términos de dispersión.

5 Finalmente, mediante un tratamiento térmico, se logra la polimerización del recubrimiento.

Este tratamiento térmico es clave para obtener un recubrimiento superhidrófobo sobre la superficie del papel o cartón.

De manera resumida pero no limitativa el método para elaborar el papel o cartón hidrófobo de la presente invención, la invención se esquematiza mediante el diagrama de bloques de la Figura 4 en la cual se indican con número las  
10 diferentes etapas del método y que a continuación se describen:

En el paso **100**, de manera alternativa, en caso de no contar con las nanopartículas auto-ensambladas, se lleva a cabo una síntesis por auto-ensamblaje de nanopartículas de óxido de silicio con grupos funcionales de silanos y de compuestos fluorocarbonados en un medio hidro-alcoholizado agitado por ultrasonidos.

Una vez que se cuenta con las nanopartículas ya auto-ensambladas, en el paso **200**, se prepara una dispersión por  
15 agitación por medios mecánicos de las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con grupos funcionales silanos y compuestos fluorocarbonados en un medio hidro-alcoholizado. La dispersión de las nanopartículas puede ser apoyada mediante la aplicación de ultrasonido con una frecuencia continua o pulsada de aproximadamente 10 KHz a aproximadamente 150 KHz.

Una vez preparada la dispersión se procede, en el paso **300**, a aplicar la dispersión en al menos una superficie del  
20 papel o cartón en donde se requiera la propiedad de hidrofobicidad. Esta aplicación puede ser mediante inmersión-extracción del papel o cartón en la dispersión de nanopartículas, con el propósito de reaccionar y enlazar los grupos Si-OH de las nanopartículas con los grupos -OH de las fibras de celulosa del papel o cartón. Esta aplicación a su vez puede ser dosificada y distribuida de manera uniformemente sobre la superficie del papel o cartón por medio de una rasqueta.

Finalmente, en el paso **400**, se procede a secar y a curar al papel o cartón para enlazar directamente las  
25 nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas con grupos funcionales silanos y compuestos fluorocarbonados a las fibras de celulosa del papel o cartón.

Es importante indicar que aunque un experto en la materia pudiera encontrar que de manera independiente cada  
30 una de las etapas pertenecen al estado de la técnica anterior, el efecto sinérgico del conjunto de las cinco etapas que comprende el método de aplicación de las nanopartículas funcionalizadas y dispersadas de acuerdo con la presente invención, produce efectos no reportados en el estado de la técnica, y que si alguna de las etapas indicadas no se lleva a cabo no es posible obtener ni las propiedades de hidrofobicidad ni las mejoras de los recubrimientos reportados en la presente invención.

Como se ha observado experimentalmente, factores muy importantes que inciden de forma directa sobre las  
35 reacciones de curado del cartón son el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico, los cuales presentan una relación muy estrecha con el nivel de entrecruzamiento de los componentes activos del recubrimiento, y consecuentemente con los valores de Cobb.

De acuerdo con lo anterior, se observó que cuanto mayor es el tiempo de curado y mayor es la temperatura,  
menores son los valores de Cobb de los recubrimientos obtenidos.

Como se discutió previamente, el proceso de secado y curado es clave para obtener un recubrimiento  
40 superhidrófobo sobre la superficie del papel o cartón; es decir, es el calor el que colabora directamente en la fijación de los nanomateriales sobre la superficie del papel o cartón, generando no sólo este enlace con las fibras, sino que también promueve las interacciones entre las nanopartículas de forma que se produce un recubrimiento nanoestructurado que permite un mayor efecto loto, haciendo que el papel presente una mayor resistencia a la  
45 humedad.

Debido a que el proceso de entrecruzamiento entre las fibras del papel o cartón y las nanopartículas aplicadas se  
basa en la deshidratación de los grupos funcionales Si-OH del fluorocarbono y los -OH de la celulosa, la mejora en los valores de Cobb depende directamente del proceso de deshidratación de estos grupos, y del fenómeno de entrecruzamiento de los grupos Si-OH y su interacción con las fibras de celulosa. Esta interacción, genera que una  
50 mayor cantidad de estos grupos reaccione e incremente la unión de las nanopartículas de óxido de silicio a la superficie de cada fibra, por lo que por medio del incremento de la temperatura y el tiempo de curado se logra la optimización del curado de la superficie celulósica. Durante estos procesos térmicos que ocurren a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 170 °C, la fibra del papel o cartón pierde cierta cantidad de agua químicamente ligada, la cual después del proceso de curado debe ser recuperada para evitar una desestabilización  
55 en el acomodo y rigidez de las fibras.

Así, se determinó que las condiciones de curado para preparar un papel o cartón de la presente invención con valores de Cobb cercanos a 20 g/m<sup>2</sup> corresponden a una temperatura de 150 °C y un tiempo de 180 segundos haciendo uso de un tiempo de inmersión en la suspensión de 10 segundos y cantidades de recubrimiento cercanas a 3,5 g/m<sup>2</sup>.

- 5 Al igual que para la temperatura de curado, un exceso de tiempo de tratamiento térmico ocasiona una reducción de los valores de resistencia a la humedad, lo cual se pudo comprobar en pruebas realizadas a 170 °C durante 240 segundos.

El ángulo de contacto al agua en la superficie con nanopartículas auto-ensambladas en el papel o cartón de la presente invención es de aproximadamente 100 ° a aproximadamente 140 ° tal como se ilustra en la Figura 5.

10 **Ejemplos de realización de la invención**

La invención ahora será descrita con respecto a los ejemplos siguientes, los cuales tienen únicamente el propósito de representar la manera de llevar a cabo la implementación de los principios de la invención. Los ejemplos siguientes no intentan ser una representación exhaustiva de la invención, ni intentan limitar el alcance de ésta.

- 15 Para preparar los recubrimientos hidrófobos de las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas y funcionalizadas, de acuerdo con la presente invención, se utilizó una dispersión coloidal hidro-alcohólica de nanopartículas con fluorocarbonos con una densidad de 0,98 g/cm<sup>3</sup> y un pH de 3,6. Esta suspensión fue agitada con ultrasonido por 30 minutos. Una vez terminado el proceso de agitación se vació la suspensión en una charola y se empezó a recubrir el papel.

- 20 Se prepararon 2 tipos de cartón, uno con una resistencia a la compresión de 220,63 kPa (32 lb/in<sup>2</sup>) y otro con una resistencia de 303,37 kPa (44 lb/in<sup>2</sup>). Ambos de acuerdo con el método normalizado ECT. La composición de los cartones para cada caso fue la siguiente: Resistencia de 32 ECT (Liner L33A, Midium M110U, Liner LT170) y Resistencia de 44 ECT (Liner L42A, Midium M150U, Liner LT170t).

PRUEBA 1. PAPEL DE 44 ECT

En Tabla 1 se indican las condiciones de temperatura de los diferentes parámetros críticos en el proceso

	Temperatura °C
Cilindro	170
Papel parte fría	84
Rodillo corrugador	145
Papel después del cilindro	105

25

Tabla 1

La velocidad de producción fue de 80 m/min. En esta prueba se observó que cuando se deja de agitar la dispersión, el producto en la charola no es homogéneo, por lo que se dio inicio nuevamente a la agitación. De esa manera se logró observar que el efecto disminuyó hasta quedar el producto homogéneo nuevamente.

30 PRUEBA 2. PAPEL DE 44 ECT

En Tabla 2 se puede observar las condiciones de temperatura de los diferentes parámetros críticos en el proceso.

	Temperatura °C
Cilindro	170
Papel parte fría	91
Rodillo corrugador	134
Papel después del cilindro	116

Tabla 2

La velocidad de producción fue de 60 m/min.

35 PRUEBA 3. PAPEL DE 32 ECT

En Tabla 3 se indican las condiciones de temperatura de los diferentes parámetros críticos en el proceso.

	Temperatura °C
Cilindro	168
Papel parte fría	93
Rodillo corrugador	167
Papel después del cilindro	123

Tabla 3

La velocidad de producción fue de 80 m/min.

- 5 Con las hojas de láminas de papel recubiertas se fabricaron cajas, que fueron manipuladas de tal manera que se obtuvo el recubrimiento por la cara interior y la cara exterior.

En Tabla 4 se puede apreciar un comparativo de los valores de Cobb obtenidos, los ángulos de contacto, la velocidad de paso del agua y la cantidad de material utilizado para cada prueba.

Prueba	Ángulo de contacto		Velocidad de paso de agua g/s		Cobb g <sub>agua</sub> /m <sup>2</sup>		Cantidad de material g/m <sup>2</sup>
	Papel	Cartón	Papel	Cartón	Papel	Cartón	
1	118,1	117,4	0,036	0,005	16,7	26,8	0,627
2	111,9	128,9	0,004	0,040	15	25,0	0,81
3	121,0	128,8	0,047	0,005	25	25,2	0,630

Tabla 4

10

La cantidad de material por metro cuadrado es de menos de 1 g/m<sup>2</sup> en las pruebas en general, los mejores valores de Cobb son de 15 en cartón en donde se lograron obtener ángulos de contacto mayores a 128° y poca penetración de líquido. Estos ángulos de contacto son muy superiores a los obtenidos con recubrimientos comerciales tipo Michelman®.

- 15 Es importante indicar que recubrimientos disponibles comercialmente como el Michelman®, la cantidad de material requerido para alcanzar valores de Cobb entre 25 y 30 está entre 4 g/m<sup>2</sup> a 16 g/m<sup>2</sup>.

20 Las Figuras 6 a 11 ilustran una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido tanto para un papel o cartón del estado de la técnica sin recubrimiento (ver Figura 6) y sus respectivos detalles de una fibra de celulosa (ver Figura 7), un papel o cartón con un recubrimiento tipo Michelman® de acuerdo con el estado de la técnica (ver Figura 8) y sus respectivos detalles de una fibra de celulosa (ver Figura 9), así como un papel o cartón con un recubrimiento de acuerdo con la invención (ver Figura 10) y sus respectivos detalles de una fibra de celulosa (ver Figura 11), de tal manera que se puede ver el efecto comparativo entre un recubrimiento tipo película (ver Figuras 8 y 9) con el efecto de recubrimiento en fibras de la presente invención (ver Figuras 10 y 11).

25 En la tabla 4 se muestran también los resultados obtenidos en función de los valores de Cobb, del ángulo de contacto y de la velocidad de paso de agua. En esta tabla se observan valores de Cobb muy bajos en todas las pruebas (de 16,7 g<sub>agua</sub>/m<sup>2</sup> a 26,8 g<sub>agua</sub>/m<sup>2</sup>) correspondientes a velocidades de paso del agua de 0,036 g/s a 0,005 g/s, lo cual muestra una reducción importante del flujo de agua tanto en el papel como en el cartón debido al recubrimiento. A partir de pruebas experimentales adicionales, se pudo comprobar que con el procedimiento de la presente invención es posible controlar los valores de Cobb en un intervalo de 8 g<sub>agua</sub>/m<sup>2</sup> a 25 g<sub>agua</sub>/m<sup>2</sup>. También se pueden observar ángulos de contacto elevados para todos los casos (de 118,1° a 128,9°), lo cual confirma la gran hidrofobicidad de los recubrimientos aplicados tanto al papel como al cartón. En superficies muy hidrófobas el ángulo de contacto es mayor que 100°, en estos casos el agua reposa sobre la superficie pero no la moja ni tampoco se extiende sobre las superficies, dando lugar al denominado efecto Loto. En la presente invención, el efecto loto es promovido por las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas que recubren las fibras de celulosa, dando lugar a una topografía nanorrugosa sobre la superficie de las mismas como lo muestra la Figura 12.

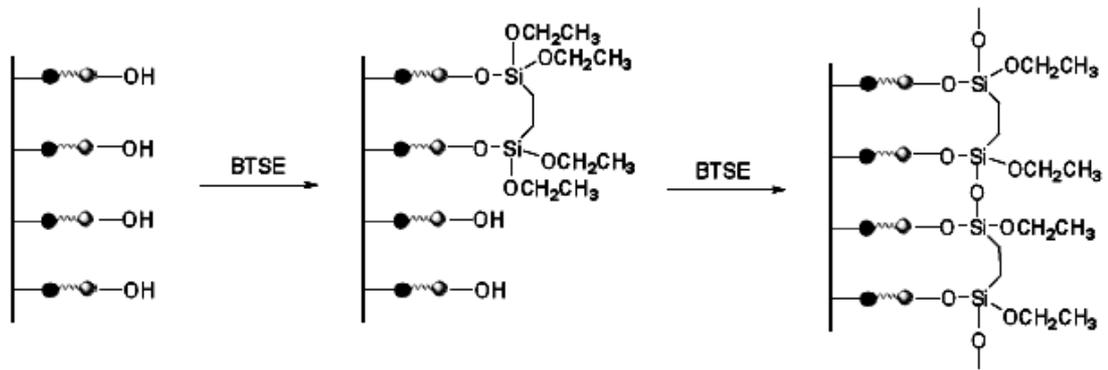
35

Para evaluar el grado de hidrofobicidad se usó la medida del ángulo de contacto y para medir la capacidad de absorción de humedad del papel y del cartón se usaron las normas IMPEE-PL020 y TAPPI las cuales permiten cuantificar los valores de Cobb y la velocidad de penetración del agua.

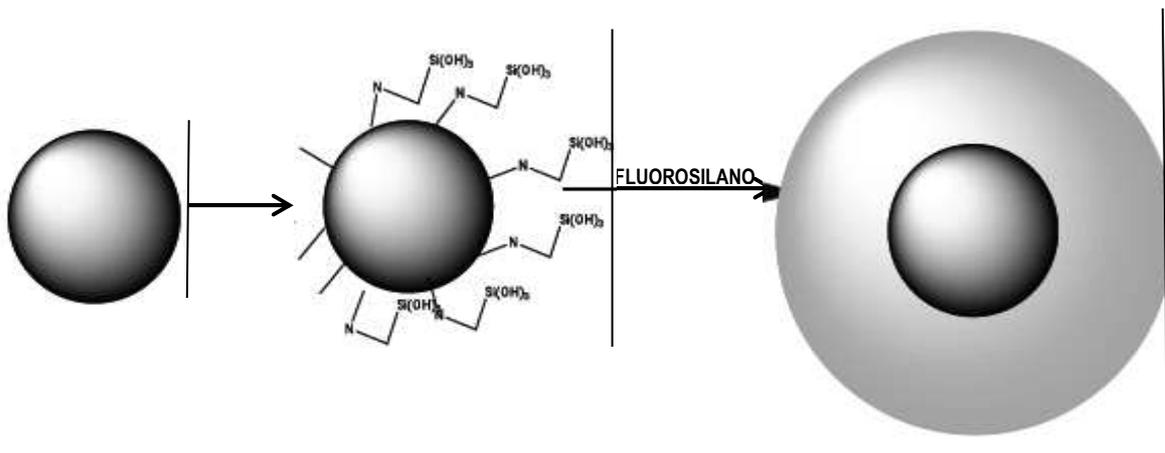
- 5 Al llevar a cabo las pruebas a nivel industrial se pudo constatar que el recubrimiento hidrófobo nanoestructurado preparado y aplicado de acuerdo con la presente invención no afecta la impresión del papel o cartón y mejora la adhesión en las aletas o áreas que requieran pegado de las cajas de cartón obtenidas. Esto, debido a que las nanopartículas de óxido de silicio quedan enlazadas directamente sobre las fibras de celulosa como lo muestra la Figura 5, a diferencia de otros productos comerciales en donde se forma una capa monolítica que cubre la superficie del papel o cartón modificando la impresión y el pegado del cartón al hacer las cajas.
- 10 Además de las pruebas a nivel industrial, se pudo confirmar que los recubrimientos nanoestructurados de nanopartículas de óxido de silicio bien dispersas reducen la cantidad de material hidrófobo que se requiere por unidad de superficie del papel o cartón, facilitando con ello el proceso de reciclaje de dichos empaques.

## REIVINDICACIONES

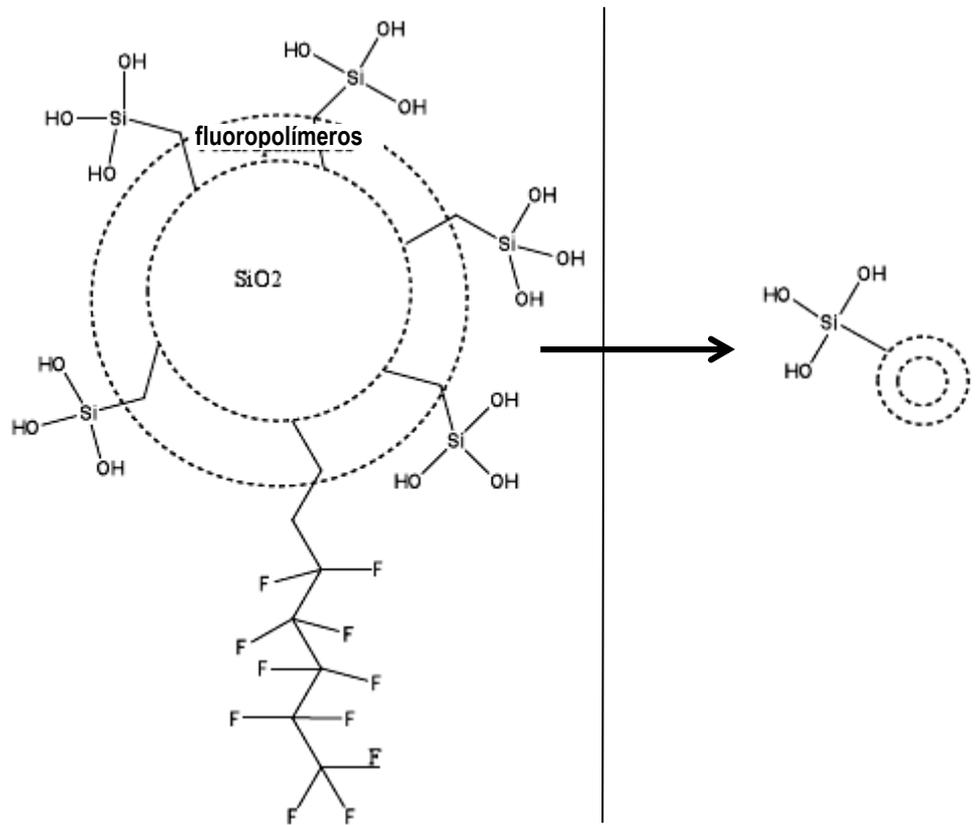
- 5 1. Un papel o cartón hidrófobo que incluye fibras de celulosa y nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas; caracterizado por que las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas están funcionalizadas con un grupo funcional silano y un compuesto fluorocarbonado; en donde el grupo funcional silano se selecciona del grupo que consiste en 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptometil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptoetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones; en donde el compuesto fluorocarbonado se selecciona del grupo que consiste en 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxiestireno, monómeros de acrilamida fluorados, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriethoxisilano, y sus combinaciones, y en donde las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas están enlazadas directamente a las fibras de celulosa de al menos una de las superficies del papel o cartón hidrófobo a través del grupo funcional silano.
- 15 2. El papel o cartón de la reivindicación 1, caracterizado por que tiene un valor de Cobb de 8 g/m<sup>2</sup> a 25 g/m<sup>2</sup> y un ángulo de contacto al agua de 100° a 140°.
- 20 3. El papel o cartón de la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas es menor que 3,5 gramos por metro cuadrado de papel o cartón.
- 25 4. Un método para elaborar un papel o cartón hidrófobo caracterizado por que comprende las etapas de:  
preparar una dispersión de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas funcionalizadas con un grupo funcional silano y un compuesto fluorocarbonado en un medio hidro-alcoholizado a pH de 3 a 4,5; en donde el grupo funcional silano se selecciona del grupo que consiste en 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro (TETRA-S), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), diclorodifenilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano, 3-(mercaptometil)octil)silanotriol, 2-(2-mercaptoetil)pentil)silanotriol, y sus combinaciones; y en donde el compuesto fluorocarbonado se selecciona del grupo que consiste en 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxiestireno, monómeros de acrilamida fluorados, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriethoxisilano, y sus combinaciones
- 30 aplicar dicha dispersión en al menos una superficie de un papel o cartón que comprende fibras de celulosa; y  
secar y curar el papel o cartón para enlazar directamente las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas a las fibras de celulosa del papel o cartón mediante enlaces covalentes a través del grupo funcional silano.
- 35 5. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que en la etapa de preparar una dispersión de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas, dicha dispersión tiene una densidad de 0,96 a 0,99 g/cm<sup>3</sup>.
- 40 6. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa de preparar una dispersión de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas en un medio hidro-alcoholizado incluye un alcohol, y el alcohol es seleccionado del grupo que consiste en etanol, propanol, metanol y sus combinaciones.
- 45 7. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que en la etapa de preparar una dispersión de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas, las nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas se dispersan por agitación mecánica con apoyo de ultrasonidos a una frecuencia continua o pulsada de 10 KHz a 150 KHz.
- 50 8. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa de aplicar la dispersión en al menos una superficie de un papel o cartón consiste en inmersión-extracción del papel o cartón en la dispersión e incluye la etapa de dosificar y distribuir la dispersión en la superficie del papel o cartón por medio de una rasqueta.
- 55 9. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que en la etapa de aplicar la dispersión en al menos una superficie del papel o cartón la dispersión se aplica en una cantidad menor que 3,5 g por metro cuadrado de papel o cartón.
- 60 10. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa de secar y curar el papel o cartón se realiza a una temperatura de 80 a 170 °C.
11. El método para elaborar papel o cartón de la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa de preparar una dispersión de nanopartículas de óxido de silicio auto-ensambladas se realiza a una temperatura de 10 a 250 °C.



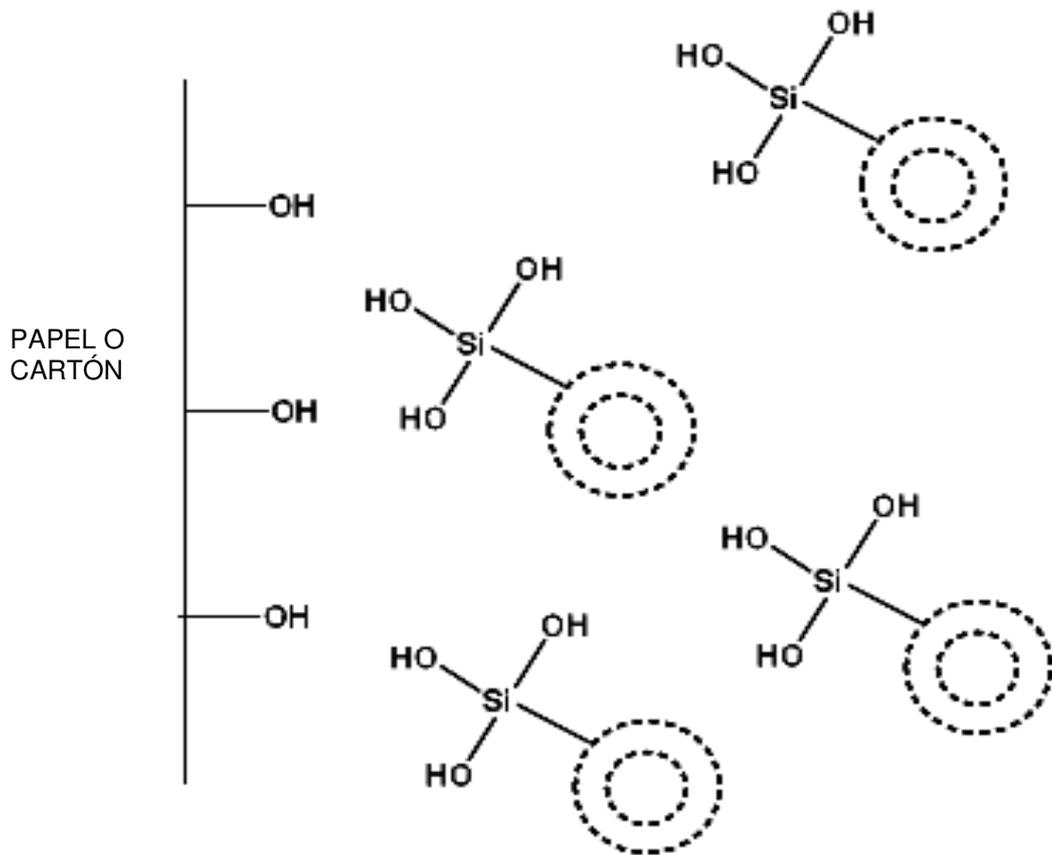
**FIG. 1**



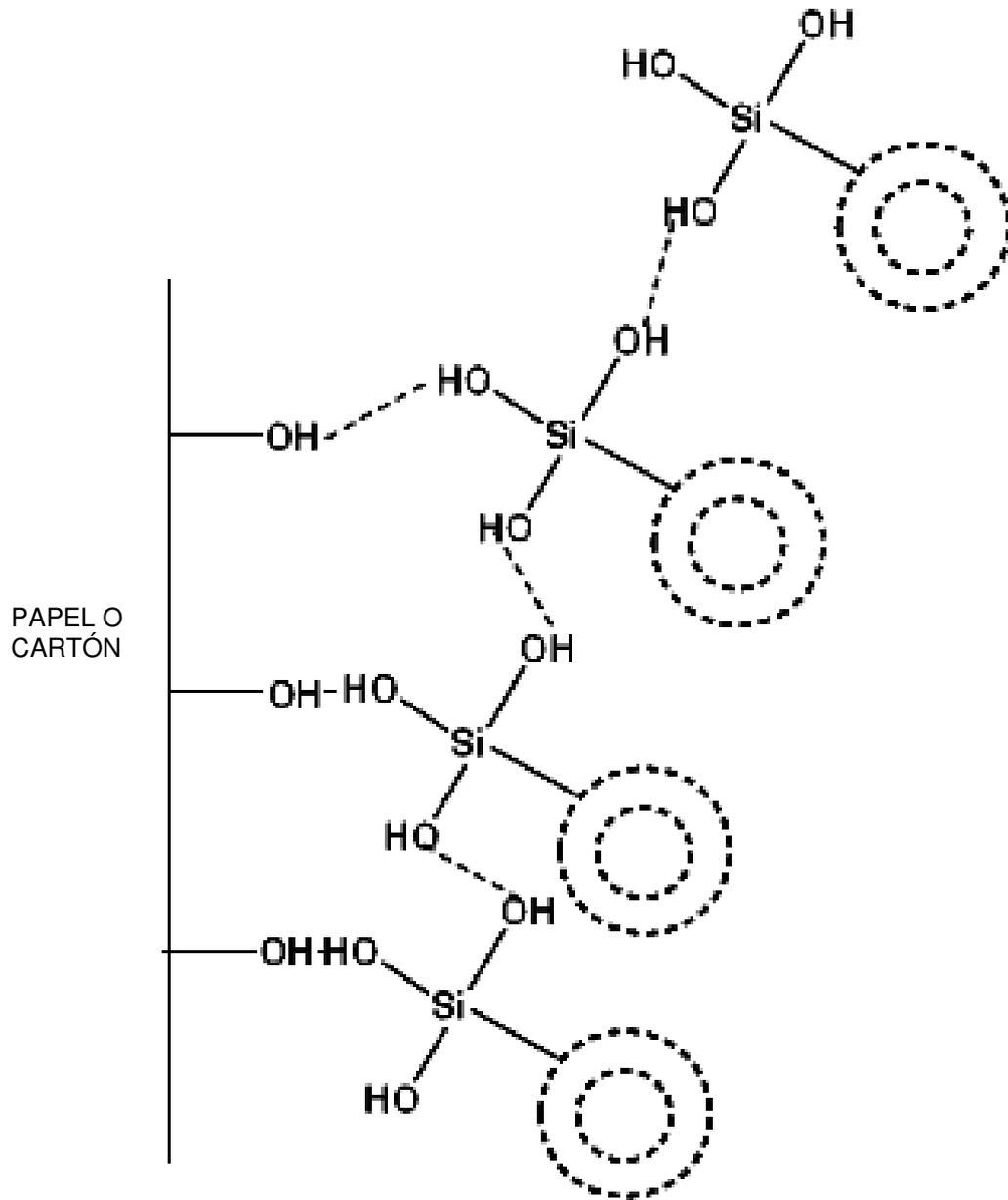
**FIG. 2**



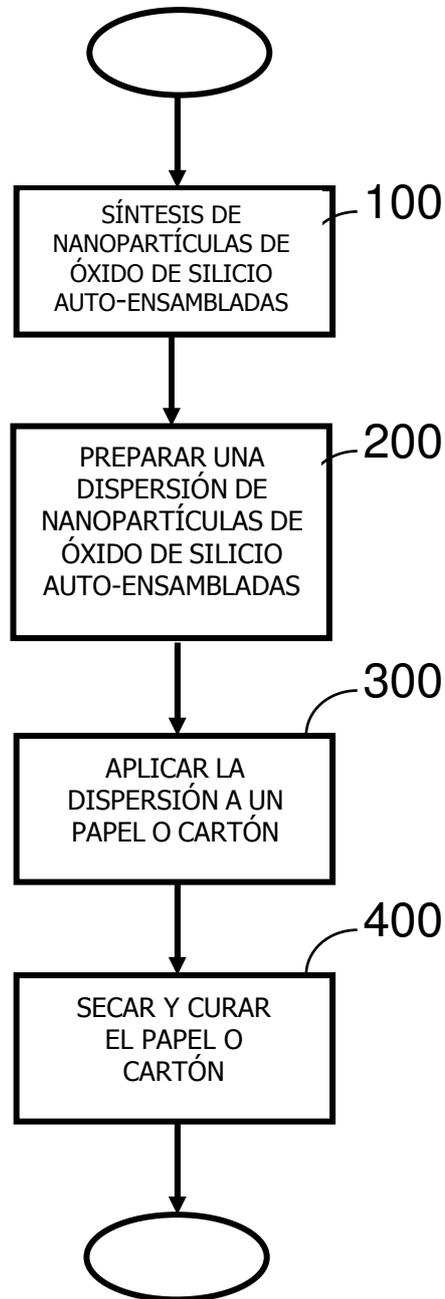
**FIG. 3A**



**FIG. 3B**



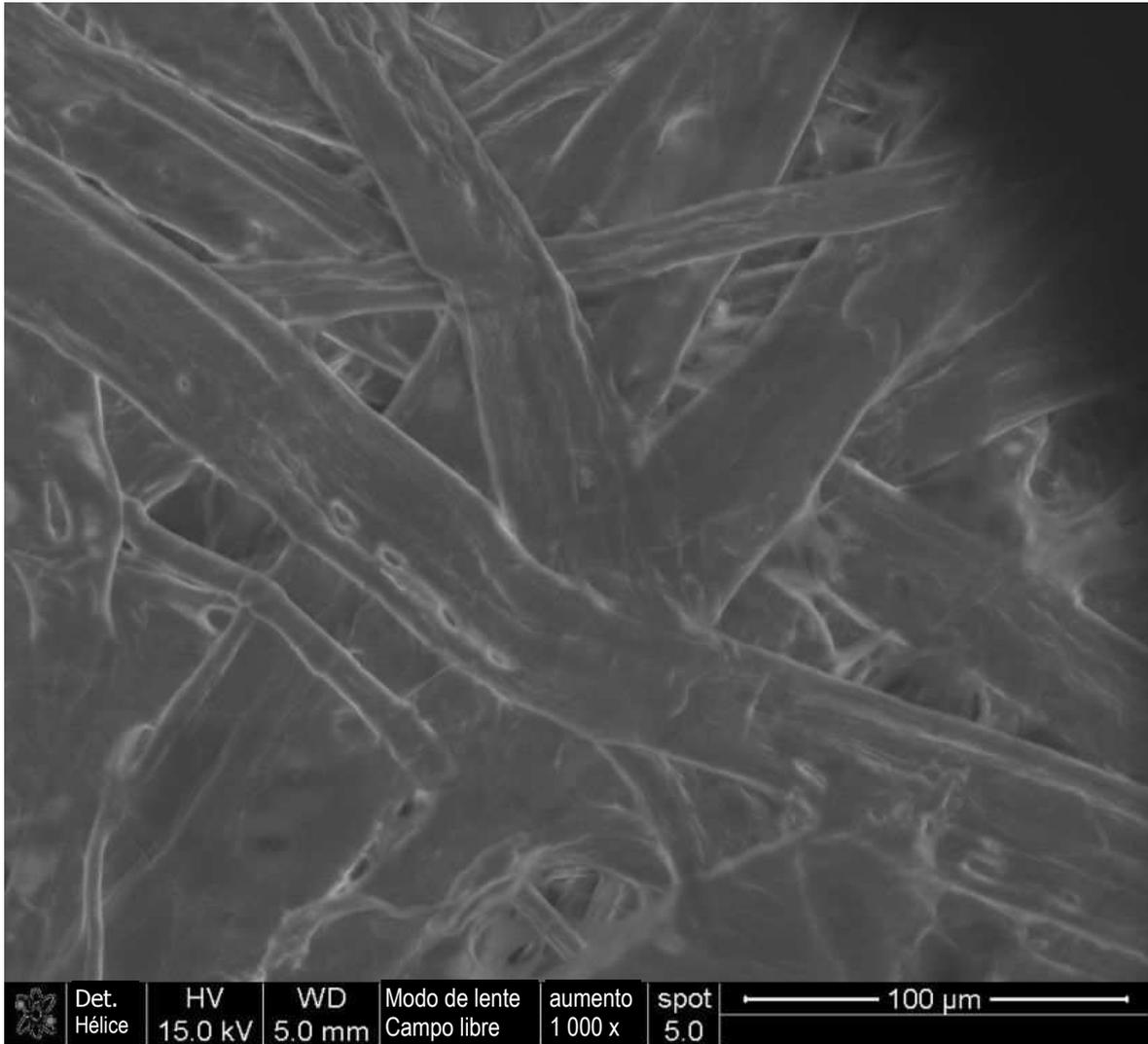
**FIG. 3C**



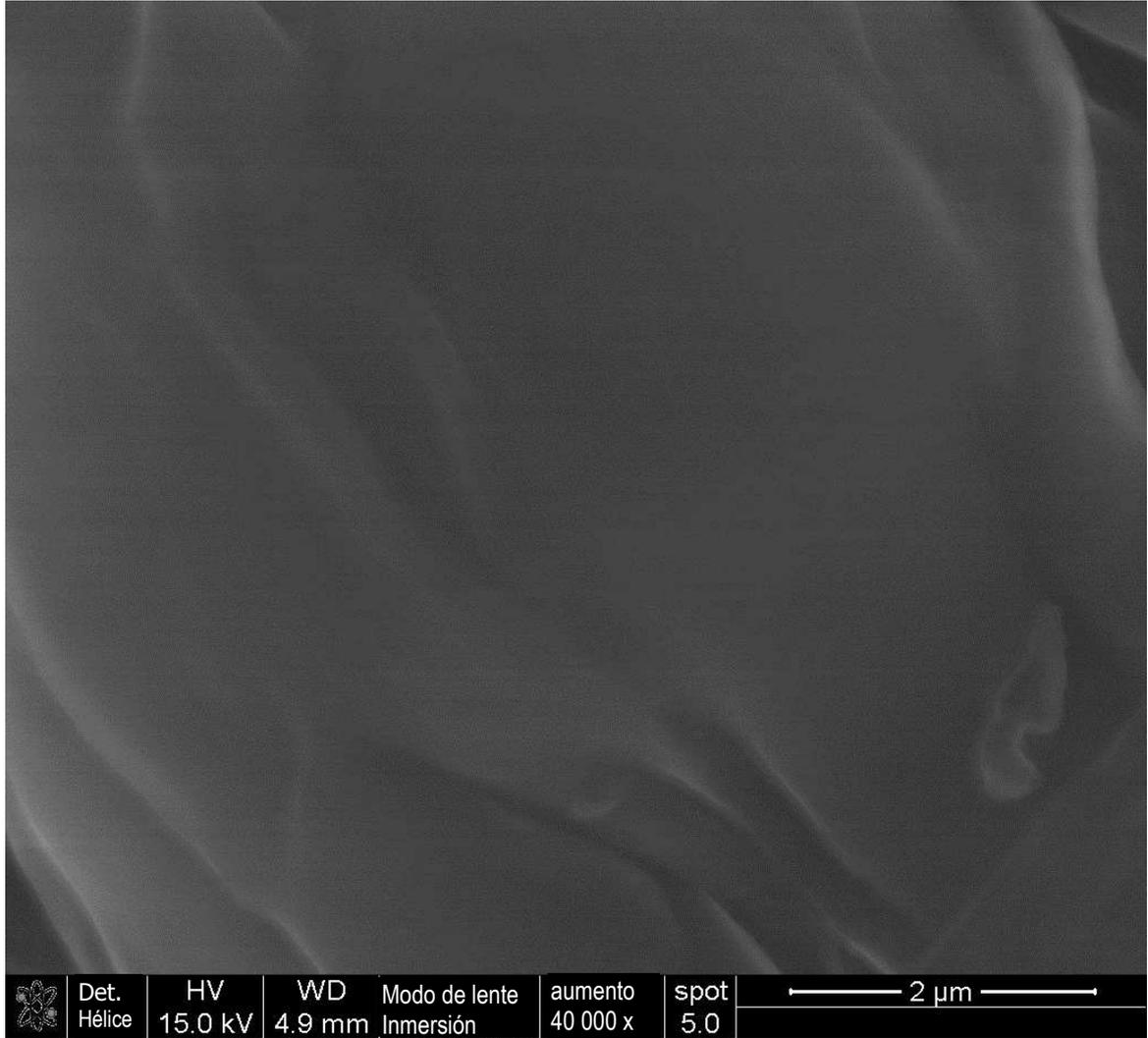
**FIG. 4**



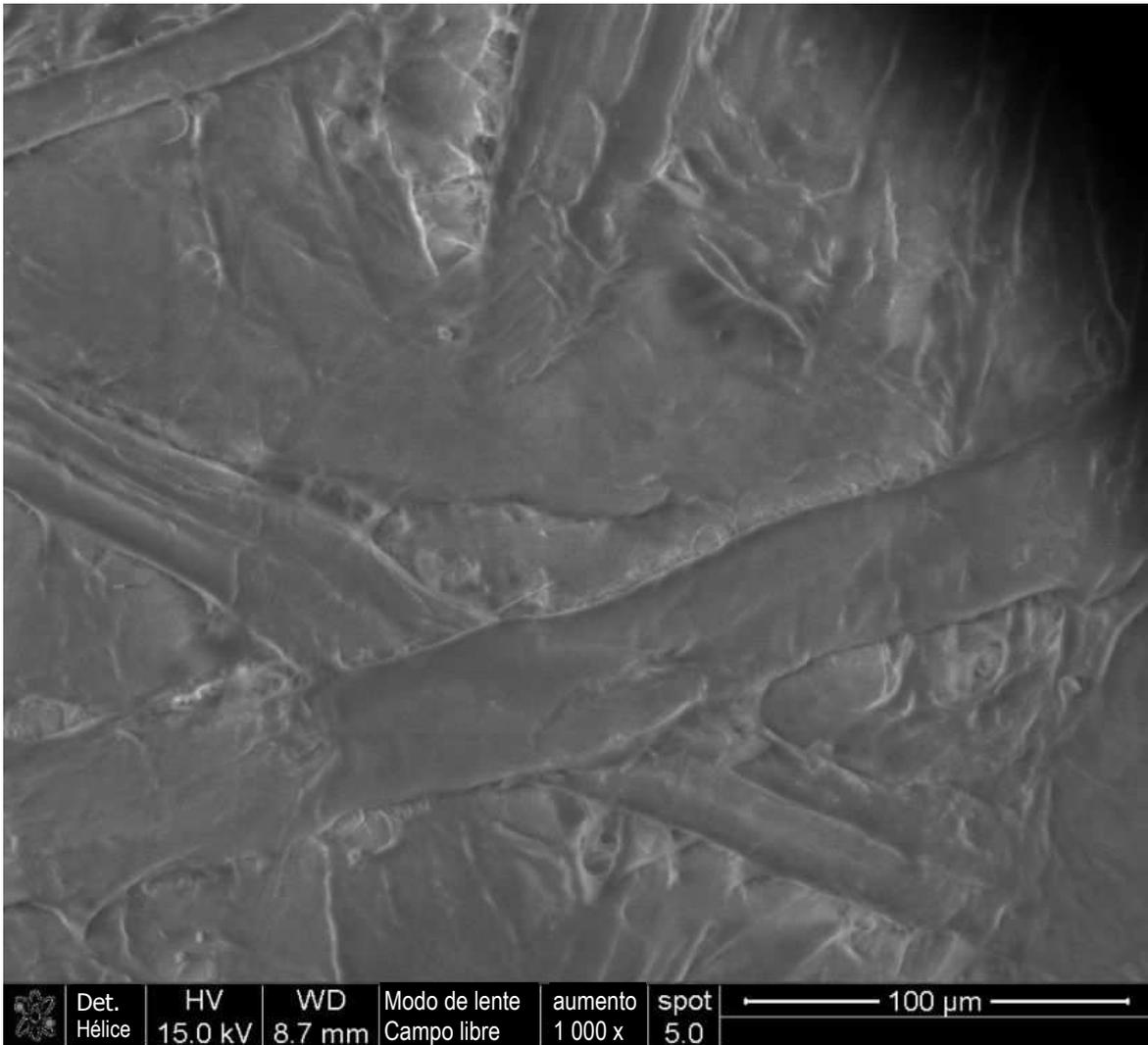
**FIG. 5**



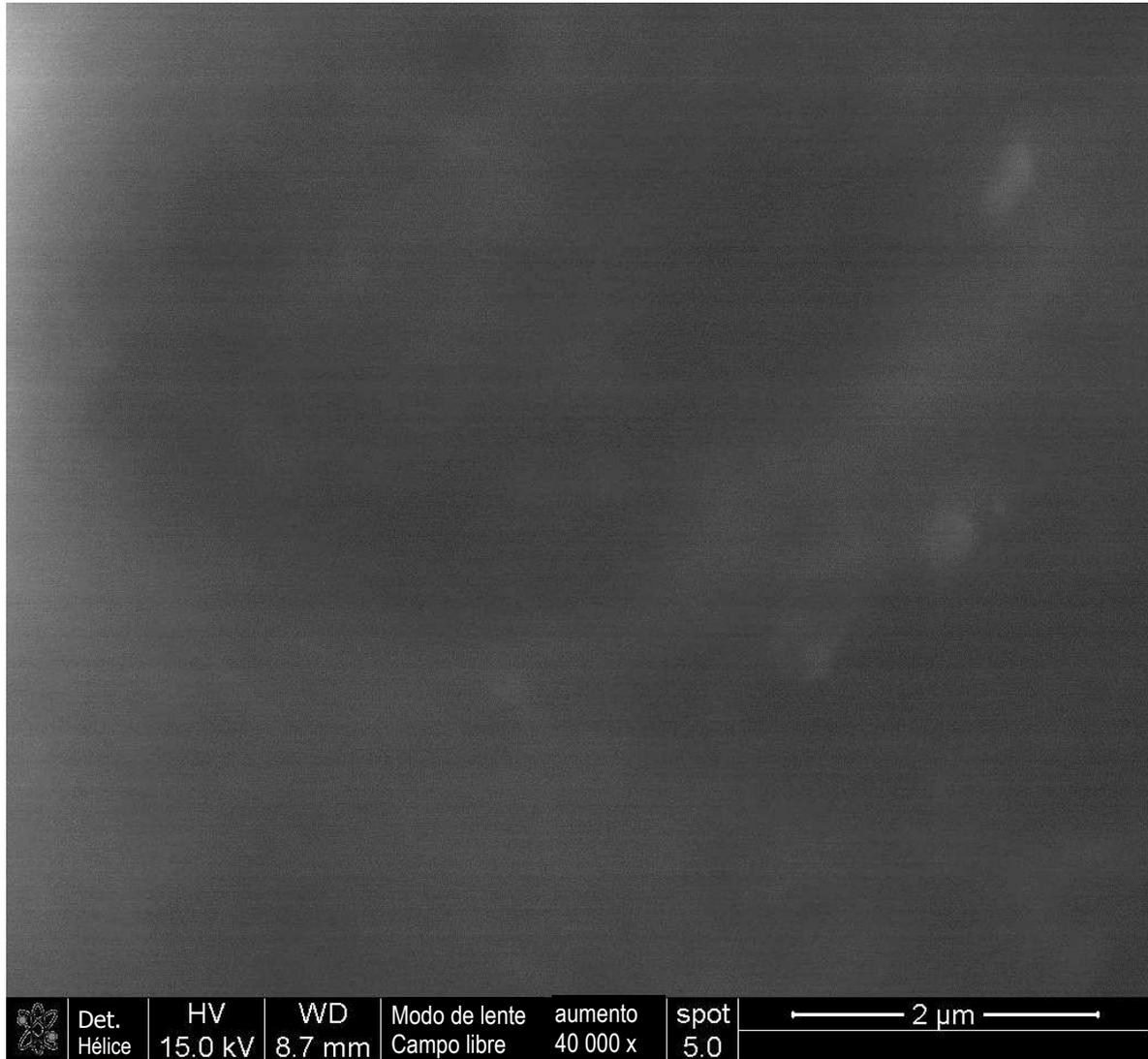
**FIG. 6**



**FIG. 7**



**FIG. 8**



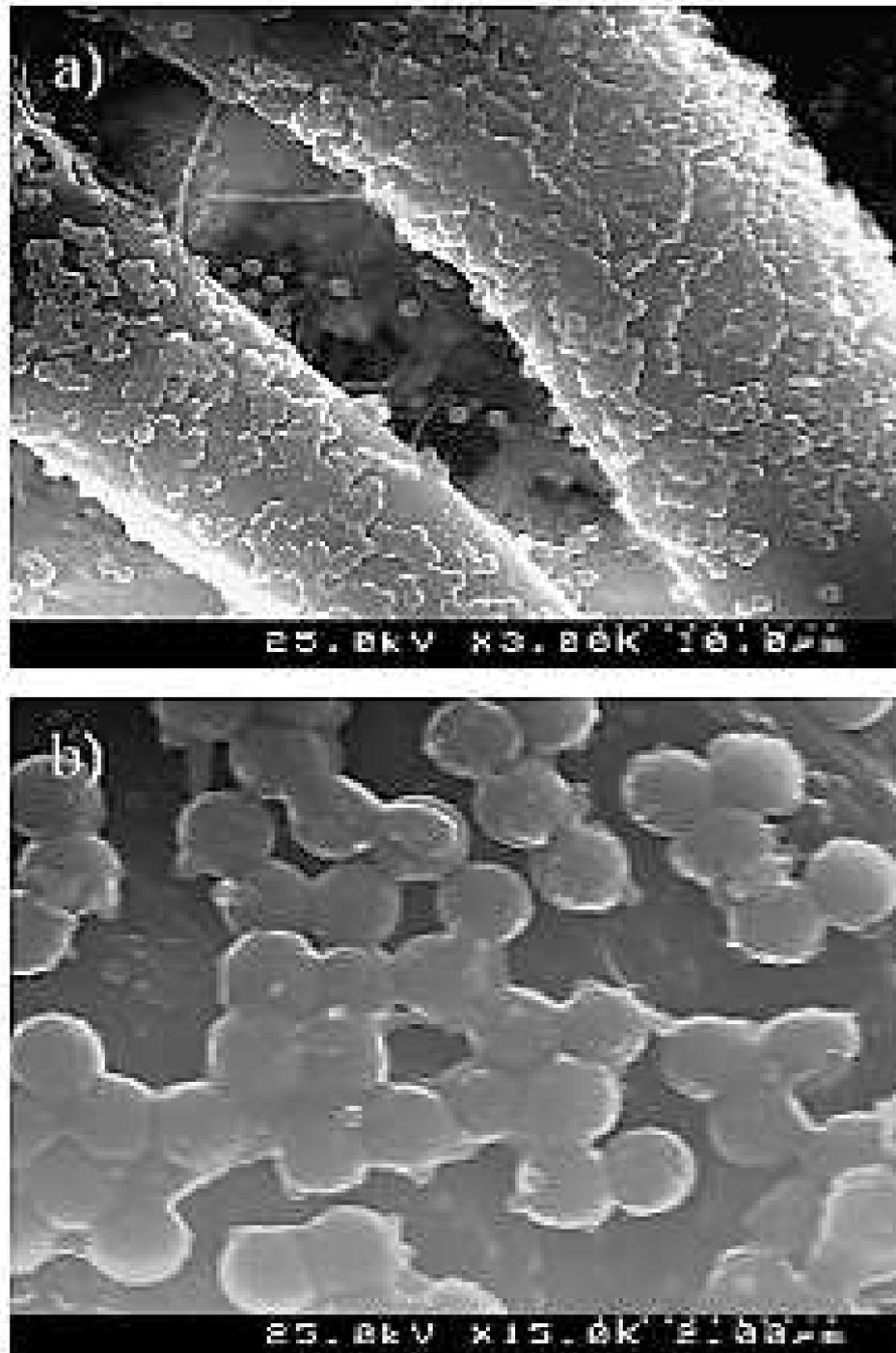
**FIG. 9**



**FIG. 10**



**FIG. 11**



**FIG. 12**