

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 595**

51 Int. Cl.:

D21H 23/22 (2006.01)
D21H 19/00 (2006.01)
D21H 17/04 (2006.01)
D21H 17/02 (2006.01)
C07H 13/06 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2017** **PCT/US2017/049772**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018** **WO18045248**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2017** **E 17847597 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2024** **EP 3507418**

54 Título: **Métodos para la derivatización de superficies celulósicas con base biológica**

30 Prioridad:

01.09.2016 US 201662382690 P
09.12.2016 US 201662432133 P
07.03.2017 US 201762468229 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2025

73 Titular/es:

HS MANUFACTURING GROUP LLC (100.00%)
41 Madison Avenue, 31st Floor
New York City, NY 10010, US

72 Inventor/es:

SPENDER, JONATHAN;
BILODEAU, MICHAEL, ALBERT;
BASHAM, DARYL, AUBREY y
BASI, NIRMAL, SINGH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 009 595 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

Métodos para la derivatización de superficies celulósicas con base biológica

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general al tratamiento de materiales que contienen compuestos celulósicos, y más específicamente a la fabricación de materiales basados en celulosa más hidrófobos/lipóforos usando composiciones con base biológica que se unen a la celulosa, donde dichas composiciones y métodos son útiles para modificar superficies de materiales basados en celulosa incluyendo papel, cartón y productos de envasado. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición que comprende un material basado en celulosa unido a éster de ácido graso de sacárido (SFAE), al uso de una formulación en emulsión en la preparación de dicha composición, al uso de una composición de transporte que comprende dicha emulsión en la preparación de dicha composición, a un método para derivatizar de manera ajustable un material basado en celulosa para resistencia hidrófoba y/o lipófoba, a un producto resultante de dicho método y a un método para producir dicha composición.

Información de antecedentes

15 Los materiales celulósicos tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria como agentes de carga, absorbentes y componentes de impresión. Su empleo se prefiere al de otras fuentes de material por su alta estabilidad térmica, buena función de barrera al oxígeno, y resiliencia química/mecánica (véase, por ejemplo, Aulin et al., Cellulose (2010) 17:559-574). También es de gran relevancia el hecho de que estos materiales son completamente biodegradables una vez dispersos en el medio ambiente, y que son totalmente no tóxicos. La celulosa y sus derivados son el material de elección para soluciones respetuosas con el medio ambiente en aplicaciones tales como envases para productos alimenticios y productos desechables.

20 Las muchas ventajas de la celulosa están contrarrestadas no obstante por la hidrofilia/lipofilia del material, que muestra una alta afinidad por el agua/grasas y se hidratan fácilmente (véase, por ejemplo, Aulin et al., Langmuir (2009) 25(13):7675-7685). Aunque esto es un beneficio para aplicaciones tales como absorbentes y tisús, se convierte en un problema cuando se requiere el envasado seguro de materiales que contienen agua/lípidos (por ejemplo, productos alimenticios). El almacenamiento a largo plazo de alimentos, especialmente comidas preparadas que contienen una cantidad significativa de agua y/o grasa, se vuelve problemático en bandejas de celulosa, por ejemplo, ya que primero se empapan y luego finalmente fallan. Además, se pueden requerir múltiples recubrimientos para compensar la baja eficiencia de mantener suficiente recubrimiento sobre la superficie celulósica debido a la alta porosidad relativa del material, dando como resultado mayores costes.

30 Este problema se aborda normalmente en la industria recubriendo la fibra de celulosa con algún tipo de material orgánico hidrófobo/fluorocarbonos, siliconas, que protegerían físicamente la celulosa hidrófila subyacente del agua/lípidos en el contenido, incluyendo la prevención de la absorción en los intersticios de la fibra, la grasa que fluye en los pliegues, o permitiendo la liberación de materiales unidos. Por ejemplo, materiales tales como PVC/PEI/PE se usan de manera rutinaria para este fin y se unen físicamente (es decir, se recubren por pulverización o se extruyen) sobre las superficies que se van a tratar.

35 Se encuentra un problema similar cuando se sella el producto alimenticio en su recipiente por medio de una película. Esta película requiere propiedades incluso más rigurosas que el propio recipiente. Además de la resistencia a la tensión mecánica, la película debe ser lo suficientemente fina como para desprenderse, idealmente debe ser transparente, resistente a lípidos/grasa, resistente al calor e impermeable a gases tales como CO₂, oxígeno, vapor de agua, no tóxico e hidrófobo. De nuevo, el plástico en forma de polímeros, fluorocarbonos y resina representa la solución actual de la industria.

45 Sería deseable diseñar un recubrimiento "verde", con base biológica que sea hidrófobo y compostable, que incluya un papel/película base que permita mantener los recubrimientos en la superficie de dicho papel y evitar la absorción en los intersticios de las fibras, o reducir la adhesión de materiales a la superficie celulósica, a costes reducidos, sin sacrificar la capacidad de biodegradado y/o la reciclado.

La patente internacional WO 2012/130611 A se refiere a una composición comestible en emulsión de aceite en agua que comprende ésteres de ácidos grasos de sacarosa.

La patente europea EP 0 437 609 A1 se refiere a un agente de recubrimiento para un medio de registro térmico que contiene como componente eficaz una emulsión de polimerización por injerto.

50 La patente europea EP 2 036 521 A1 se refiere a un artículo absorbente que contiene fibra celulósica hidrófila que contiene al menos un agente tensioactivo.

Compendio de la invención

El problema subyacente a la presente invención se resuelve mediante la materia objeto de las reivindicaciones independientes adjuntas; pueden tomarse realizaciones preferidas de las reivindicaciones dependientes adjuntas.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un primer aspecto mediante una composición que comprende un material basado en celulosa unido a éster de ácido graso de sacárido (SFAE), en el que dicho material basado en celulosa unido a SFAE es una película o papel, dicho SFAE está presente a una concentración suficiente para hacer que el material basado en celulosa unido muestre un ángulo de contacto con el agua igual o mayor de 90°, en el que dicho ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de cualquier hidrófobo secundario, en donde dicho ángulo de contacto con el agua se determina mediante un tensiómetro óptico, y en donde dicho SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de una cantidad total de fibra de celulosa presente en dicha película o papel.

En una realización del primer aspecto, el éster de ácido graso de sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende de 6 a 30 carbonos, y en donde dicho sacárido es un disacárido seleccionado del grupo que consiste en rafinosa, maltodextrosa, un disacárido que comprende galactosa, sacarosa, un disacárido que comprende glucosa, un disacárido que comprende fructosa, maltosa, lactosa, un disacárido que comprende manosa, un disacárido que comprende eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de los mismos; preferiblemente, el grupo alifático se obtiene de una fuente natural; más preferiblemente, la fuente natural es una semilla oleaginosa, y en donde dicho SFAE es un sojato de sacarosa, en donde las cadenas de ácido graso se seleccionan del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y combinaciones de los mismos.

En una realización del primer aspecto, el éster de ácido graso de sacárido es un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octaéster o una mezcla de los mismos, y opcionalmente, en donde dicha composición comprende uno o más ésteres de ácidos grasos de sacárido que están saturados o tienen combinaciones de ácidos grasos saturados e insaturados y que comprende además un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) (PvOH), poli(ácido láctico), arcilla, talco, almidón, glioxilo, prolamina y combinaciones de los mismos.

En una realización del primer aspecto, la película o papel está en forma de una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una tapa, una bolsa para almacenamiento de alimentos, tela o película de bloqueo/barrera de malas hierbas, película de acolchado, macetas para plantas, perlas de envasado, envoltorio de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, chubasqueros, papel OGR, una bolsa de la compra, una bolsa de envío, material aislante, membrana, tabla para beicon, pañales, una bolsa de té, un recipiente para té o café, una bolsa de compost, papel antiadherente, utensilio para comer, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, placa, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basura, un instrumento de manipulación de alimentos, una fibra de tela, un instrumento de almacenamiento y transporte de agua, un instrumento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla exterior para artículos electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina, tapicería, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, ropa, dispositivo médico, anticonceptivo, envase farmacéutico, equipo de acampada, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos, y en donde dicha composición es biodegradable y/o compostable.

En una realización del primer aspecto, la composición comprende celulosa microfibrilada (MFC) que contiene pulpa o un recubrimiento de MFC.

En una realización preferida del primer aspecto, el material basado en celulosa muestra un valor de prueba TAPPI T 559 KIT de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 12 y, opcionalmente, el material basado en celulosa comprende además un compuesto del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) (PvOH), poli(ácido láctico) (PLA), arcilla, talco, glioxilo, prolamina y combinaciones de los mismos.

En una realización del primer aspecto, la composición es un material esponjoso hidrófobo que comprende un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) y pulpa de celulosa.

En una realización del primer aspecto, la composición comprende además PvOH y opcionalmente, un agente de reticulación; preferiblemente el éster de ácido graso de sacárido es un éster de ácido graso de sacarosa y el agente de reticulación es un dialdehído; más preferiblemente el dialdehído es glioxal, en donde la composición es adecuada como una composición de encolado.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un segundo aspecto mediante el uso de una formulación en emulsión en la preparación de una composición según el primer aspecto, incluyendo cualquier realización de la misma, en donde la formulación en emulsión comprende un éster de ácido graso de sacárido y un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en agua, tampones, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono, diglicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos, en donde el éster de ácido graso de sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende de 8 a 30 carbonos.

En una realización del segundo aspecto, el éster de sacárido es un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octaéster o

una mezcla de los mismos.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un tercer aspecto mediante el uso de una composición de transporte que comprende la emulsión como se define en el segundo aspecto, incluyendo cualquier realización de la misma, en la preparación de una composición según el primer aspecto, incluyendo cualquier realización de la misma, en donde la composición de transporte comprende además un agente seleccionado de agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, compuestos aromáticos (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilceteno (AKD), alabastro, ácido algánico, alumbre, albarina, colas, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de cloro, arcillas, dolomita, pentaacetato de dietilentriamina, EDTA, enzimas, ácido sulfúrico de formamidina, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, lechada de cal, lechada de magnesia, poli(alcohol vinílico) (PvOH), SFAE, colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato sódico, carbonato sódico, titania, tensioactivos, almidones, almidones modificados, resinas hidrocarbonadas, polímeros, ceras, polisacáridos, proteínas, y combinaciones de los mismos.

En una realización del tercer aspecto, el agente es un derivado de ácido alcanoico que tiene la fórmula (II) o (III):



en donde R es un radical hidrocarbonado alifático de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 50 átomos de carbono, y en donde X y X₁ son independientemente Cl, Br, R-CO-O-R u O(CO)OR; preferiblemente cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III), X o X₁ es igual o diferente.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un cuarto aspecto mediante un método para derivatizar de manera ajustable un material basado en celulosa para resistencia hidrófoba y/o lipófoba que comprende:

a) poner en contacto el material basado en celulosa con un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) y

b) exponer el material basado en celulosa puesto en contacto con calor, radiación, un catalizador o combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para unir el éster de ácido graso de sacárido al material basado en celulosa, en donde dicho material basado en celulosa unido a SFAE es una película o papel, en donde dicho SFAE está presente a una concentración suficiente para hacer que el material basado en celulosa unido muestre un ángulo de contacto con agua igual o mayor que 90°, en donde el ángulo de contacto con agua se determina mediante un tensiómetro óptico, en donde el SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de una cantidad total de fibra de celulosa presente en dicho material basado en celulosa unido a SFAE; y en donde el método comprende opcionalmente además eliminar el exceso de éster de ácido graso de sacárido.

En una realización del cuarto aspecto, la película o papel es una forma de un producto seleccionado del grupo que consiste en tabla para beicon, material aislante, pulpa de papel, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una bolsa de compostaje, una bolsa para almacenamiento de alimentos, papel antiadherente, una bolsa de envío, tela o película de bloqueo/barrera de malas hierbas, película de acolchado, macetas para plantas, perlas de envasado, envoltorio de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, chubasqueros, papel OGR, una bolsa de la compra, pañales, membranas, utensilio para comer, una bolsa de té, un recipiente para café o té, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, una tapa, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basuras, un instrumento de manipulación de alimentos, una fibra de tela, un instrumento de almacenamiento y transporte de agua, un instrumento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla externa para artículos electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina, tapicería, tela, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, ropa, dispositivo médico, envase farmacéutico, anticonceptivo, equipo de acampada, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos y opcionalmente, en donde el material basado en celulosa comprende celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanofibrilada o nanocristales de celulosa.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un quinto aspecto mediante un producto resultante del proceso según el cuarto aspecto, incluyendo cualquier realización del mismo, en donde dicho producto es biodegradable y/o compostable.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un sexto aspecto mediante un método de producción de una composición según el primer aspecto, en donde la composición comprende poli(alcohol vinílico), en donde el método comprende:

a) mezclar un éster de ácido graso de sacárido (SFAE), poli(alcohol vinílico) y, opcionalmente, un agente de reticulación, en donde los ácidos grasos están saturados o comprenden enlaces saturados e insaturados;

b) calentar la mezcla; y

c) recubrir la mezcla calentada sobre la superficie de un material sólido basado en celulosa,

en donde el material recubierto resultante es hidrófobo; y

en donde el SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de la fibra total presente, y el SFAE está presente a un peso de recubrimiento de al menos 0,1 g/m² sobre una superficie del material basado en celulosa.

En una realización del sexto aspecto, el SFAE es un éster mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octasustituido y/o en donde el sacárido es un disacárido seleccionado del grupo que consiste en rafinosa, maltodextrosa, un disacárido que comprende galactosa, sacarosa, un disacárido que comprende glucosa, un disacárido que comprende fructosa, maltosa, lactosa, un disacárido que comprende manosa, un disacárido que comprende eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de los mismos.

En una realización del sexto aspecto, el disacárido es sacarosa.

En una realización del sexto aspecto, cuando el material basado en celulosa es una disolución que contiene fibra de celulosa, el SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de la fibra total presente.

La presente invención, como se define en las reivindicaciones, se refiere a métodos de tratamiento de materiales celulósicos, incluyendo el tratamiento de materiales que contienen celulosa con una composición que proporciona una mayor hidrofobicidad y/o lipofobicidad, al tiempo que mantiene la biodegradabilidad/reciclabilidad de los componentes celulósicos. Los métodos de la presente invención como se definen en las reivindicaciones proporcionan la unión de ésteres de ácidos grasos de sacárido (SFAE) sobre celulosa y no requieren el uso de vehículos orgánicos, bases o catalizadores separados para unir dichos ésteres de ácidos grasos de sacárido. Las reacciones de unión pueden aplicarse a fibras celulósicas o materiales preformados.

La composición según la presente invención como se define en las reivindicaciones comprende un material basado en celulosa unido a SFAE, donde el SFAE está presente a una concentración suficiente para hacer que el material basado en celulosa unido muestre un ángulo de contacto con el agua igual o mayor de 90°, y donde el ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de cualquier hidrófobo secundario.

En una realización del mismo, el éster de ácido graso de sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende de 8 a 30 carbonos, y el SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer hidrófobo al material basado en celulosa unido en comparación con el mismo material sin SFAE unido. En otra realización, el SFAE está unido de manera liberable o no liberable al material basado en celulosa.

En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el SFAE está unido como un recubrimiento sobre el material basado en celulosa, el SFAE está presente en un peso de recubrimiento de al menos 0,1 g/m² sobre una superficie del material basado en celulosa.

En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el grupo alifático se obtiene de una fuente natural. En una realización preferida, la fuente natural es una semilla oleaginosa, y el SFAE es un sojato de sacarosa. En una realización adicional, el grupo alifático contiene todos los enlaces saturados o una mezcla de enlaces saturados e insaturados.

En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el material basado en celulosa comprende además celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanofibrilada o nanocristales de celulosa.

En una realización adicional de la invención como se define en las reivindicaciones, la composición puede incluir poli(alcohol vinílico) (PvOH), poli(ácido láctico), arcilla, talco, almidón, glioxilo, prolaminas y combinaciones de los mismos.

En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el éster de ácido graso de sacárido es un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octaéster o una mezcla de los mismos, y opcionalmente, la composición comprende uno o más ésteres de ácidos grasos de sacárido que tienen grupos alifáticos que están saturados o tienen combinaciones de ácidos grasos saturados e insaturados.

En otra realización de la invención como se define en las reivindicaciones, la composición es biodegradable y/o compostable. En un aspecto relacionado, el material basado en celulosa incluye papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una bolsa para almacenamiento de alimentos, una bolsa de envío, un recipiente para café o té, una bolsa de té, tabla para beicon, pañales, tela o película de bloqueo/barrera de malas hierbas, película de acolchado, macetas para plantas, perlas de envasado, envoltorio de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, chubasqueros, papel OGR, una bolsa de la compra, una bolsa de compostaje, papel antiadherente, utensilio para comer, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, toallas de papel, plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, material aislante, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basura, un instrumento de manipulación de alimentos, una tapa para una taza, una fibra de tela, un

- instrumento de almacenamiento y transporte de agua, un instrumento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla externa para artículos electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina, tapicería, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, envase para productos farmacéuticos, ropa, dispositivo médico, anticonceptivo, equipo de acampada, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos.
- En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el éster de ácido graso de sacárido contiene uno o más grupos funcionales de un éter, éster, tio, amino, fosfo, o combinaciones de los mismos.
- En una realización del cuarto aspecto de la presente invención como se define en las reivindicaciones, el método puede incluir la adición de poli(alcohol vinílico) (PvOH), en donde el PvOH y/o éster de ácido graso de sacárido se añade opcionalmente como una emulsión, por separado o en combinación.
- En otra realización, el material basado en celulosa comprende celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanofibrilada o nanocristales de celulosa.
- En una realización, el material sólido que contiene celulosa resultante está contenido en un producto que incluye papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una bolsa de compostaje, una bolsa para almacenamiento de alimentos, papel antiadherente, una bolsa de envío, una bolsa de la compra, tela o película de bloqueo/barrera de malas hierbas, película de acolchado, macetas para plantas, perlas de envasado, envoltorio de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, chubasqueros, papel OGR, una bolsa de té, un recipiente para café o té, tabla para beicon, material aislante, una tapa, un utensilio para comer, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basuras, un instrumento para la manipulación de alimentos, una fibra de tela, un instrumento para el almacenamiento y transporte de agua, un instrumento para el almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla externa para artículos electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina, tapicería, tela, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, ropa, dispositivo médico, anticonceptivo, equipo de acampada, envase para productos farmacéuticos, materiales aislantes, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos. En un aspecto relacionado, el producto resultante es biodegradable y/o compostable.
- En realizaciones de la presente invención como se define en las reivindicaciones, el material basado en celulosa incluye celulosa microfibrilada (MFC) que contiene pulpa o un recubrimiento de MFC y un éster de ácido graso de sacárido. En una realización relacionada, el material puede contener un compuesto que incluye poli(alcohol vinílico) (PvOH), poli(ácido láctico) (PLA), arcilla, talco, glioxilo, prolaminas y combinaciones de los mismos.
- En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el material es papel o película. En un aspecto relacionado, el material es hidrófobo. En un aspecto relacionado adicional, el material es hidrófobo y lipófobo, y donde el material muestra un valor de prueba de KIT de grasa 3M de entre 3 y 12.
- Según la invención como se define en las reivindicaciones, se usa una formulación de emulsión que contiene un éster de ácido graso de sacárido y un segundo componente que incluye agua, tampones, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono, diglicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos, donde el éster de ácido graso de sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende de 8 a 30 carbonos.
- En una realización del mismo, el éster de sacárido es un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octaéster o una mezcla de los mismos.
- Según la invención como se define en las reivindicaciones, una composición de transporte contiene la emulsión y un agente que incluye agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, compuestos aromáticos (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilceteno (AKD), alabastro, ácido algánico, alumbre, albarina, colas, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de cloro, arcillas, dolomita, pentaacetato de dietilentriamina, EDTA, enzimas, ácido sulfúrico de formamidina, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, lechada de cal, lechada de magnesio, poli(alcohol vinílico) (PvOH), colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato sódico, carbonato sódico, titanía, tensioactivos, almidones, almidones modificados, resinas hidrocarbonadas, polímeros, ceras, SFAE, polisacáridos, proteínas y combinaciones de los mismos. En un aspecto relacionado adicional, el agente es un derivado de ácido alcanico que tiene la fórmula (II) o (III):
- $$\text{R-CO-X} \quad \text{Fórmula (II)}$$
- $$\text{X-CO-R-CO-X}_1 \quad \text{Fórmula (III),}$$
- donde R es un radical hidrocarbonado alifático de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico con que tiene de 6 a 50 átomos de carbono, y en donde X y X₁ son independientemente Cl, Br, R-CO-O-R u O(CO)OR. En una realización

relacionada, cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III), X o X₁ es igual o diferente.

Se describe un método para fabricar un material esponjoso cuyo método incluye mezclar un éster de ácido graso de sacárido, pulpa de celulosa y agua; agitar hasta que sea homogéneo; drenar el agua de la mezcla para hacer una estera de fibras; y secar la estera de fibras con calor aplicado. En un aspecto relacionado, las fibras resultantes pueden reticularse.

Según la invención como se define en las reivindicaciones, el método para producir un material basado en celulosa recubierto con éster de ácido graso de sacárido incluye mezclar un éster de ácido graso de sacárido (SFAE), poli(alcohol vinílico) y, opcionalmente, un agente de reticulación, donde los ácidos grasos están saturados o una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados; calentar la mezcla; y recubrir la mezcla calentada sobre la superficie de un material basado en celulosa sólido, donde el material recubierto resultante es hidrófobo. En una realización relacionada, el material recubierto es hidrófobo y/o lipófobo.

Según la invención como se define en las reivindicaciones, el SFAE es un éster mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octasustituido. En una realización relacionada de dicho método, el sacárido es un disacárido que incluye rafinosa, maltodextrina, galactosa, sacarosa, una combinación que comprende glucosa, una combinación que comprende fructosa, una combinación que comprende maltosa, lactosa, una combinación que comprende manosa, una combinación que comprende eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de las mismas. En un aspecto relacionado adicional, el disacárido es sacarosa.

En una realización de dicho método, el agente de reticulación es un dialdehído. En una realización preferida, el dialdehído es glioxal.

Según la invención, como se define en las reivindicaciones, la composición de encolado incluye un éster de ácido graso de sacárido, PvOH y, opcionalmente, un agente de reticulación. En una realización relacionada, el éster de ácido graso de sacárido es un éster de ácido graso de sacarosa y el agente de reticulación es un dialdehído. En una realización preferida, el dialdehído es glioxal.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (58 aumentos).

La FIG. 2 muestra un SEM de papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (1070 aumentos).

La FIG. 3 muestra una comparación lado a lado de SEM de papel hecho a partir de pulpa reciclada antes (izquierda) y después (derecha) del recubrimiento con celulosa microfibrilada (MFC) (27 aumentos).

La FIG. 4 muestra una comparación lado a lado de SEM de papel hecho a partir de pulpa reciclada antes (izquierda) y después (derecha) del recubrimiento con MFC (98 aumentos).

La FIG. 5 muestra la penetración de agua en papel tratado con diversas formulaciones de recubrimiento: poli(alcohol vinílico) (PvOH), diamantes; SEFOSE® + PvOH a 1:1 (v/v), cuadrados; Ethylex (almidón), triángulos; SEFOSE® + PvOH a 3:1 (v/v), cruces.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, las referencias a "un éster de ácido graso de sacárido" incluyen uno o más ésteres de ácidos grasos de sacárido, y/o composiciones del tipo descrito en la presente memoria que resultarán evidentes para los expertos en la técnica tras leer esta divulgación y así sucesivamente.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria puede usarse en la práctica o prueba de la invención, ya que se entenderá que las modificaciones y variaciones están incluidas dentro del espíritu y alcance de la presente descripción.

Como se usa en la presente memoria, "alrededor", "aproximadamente", "sustancialmente" y "significativamente" se entenderán por un experto en la técnica y variarán en cierta medida dependiendo del contexto en el que se usan. Si hay usos del término que no están claros para los expertos en la técnica dado el contexto en el que se usa, "alrededor" y "aproximadamente" significará más o menos <10 % del término particular y "sustancialmente" y "significativamente" significará más o menos >10 % del término particular. "Que comprende" y "que consiste esencialmente en" tienen su significado habitual en la técnica.

De acuerdo con la presente invención, como se define en las reivindicaciones, el tratamiento de la superficie de las fibras de celulosa con ésteres de ácidos grasos de sacárido da como resultado una superficie que, entre otros, se

fabrica fuertemente hidrófoba, ya que los grupos hidroxilo celulósicos están enmascarados por cadenas orgánicas voluminosas. Estos ésteres de ácidos grasos de sacárido, por ejemplo, una vez eliminados por enzimas bacterianas, se digieren fácilmente como tales. La superficie derivatizada muestra una gran resistencia al calor, pudiendo soportar temperaturas tan altas como 250 °C y puede ser más impermeable a los gases que el sustrato base situado debajo.

5 El material es por lo tanto una solución ideal para el problema de derivatización de la superficie hidrófila de celulosa, en cualquier realización en la que se puedan emplear materiales de celulosa.

Las ventajas de los productos y métodos según la invención como se definen en las reivindicaciones incluyen que la composición de recubrimiento se fabrica a partir de recursos agrícolas renovables - sacáridos y aceites vegetales; es biodegradable; tiene un perfil de baja toxicidad y es adecuada para el contacto con alimentos; se puede ajustar para reducir el coeficiente de fricción de la superficie del papel/cartón (es decir, no hace que el papel sea demasiado resbaladizo para el procesamiento más abajo o uso final), incluso a altos niveles de resistencia al agua; se puede o no usar con un equipo de emulsificación o agentes emulsionantes especiales; y es compatible con programas de reciclaje de papel tradicionales: es decir, no presenta impacto adverso en las operaciones de reciclaje, como lo hace el polietileno, el poli(ácido láctico) o los papeles recubiertos de cera.

10

15 Como se usa en la presente memoria, "de base biológica" significa un material fabricado intencionadamente a partir de sustancias derivadas de organismos vivos (o que vivieron alguna vez). En un aspecto relacionado, el material que contiene al menos aproximadamente el 50 % de dichas sustancias se considera de base biológica.

Como se usa en la presente memoria, "unir", incluyendo variaciones gramaticales de la misma, significa adherirse o hacer adherirse esencialmente como una única masa.

20 Como se usa en la presente memoria, "celulósico" significa materiales naturales, sintéticos o semisintéticos que pueden moldearse o extruirse en objetos (por ejemplo, bolsas, láminas) o películas o filamentos, que pueden usarse para fabricar dichos objetos o películas o filamentos, que es estructural y funcionalmente similar a la celulosa, por ejemplo, recubrimientos y adhesivos (por ejemplo, carboximetilcelulosa). En otro ejemplo, la celulosa, un carbohidrato complejo $(C_6H_{10}O_5)_n$ que está compuesto por unidades de glucosa, que forma el constituyente principal de la pared celular en la mayoría de las plantas, es celulósico.

25

Como se usa en la presente memoria, "peso de recubrimiento" es el peso de un material (húmedo o seco) aplicado a un sustrato. Se expresa en libras por resma especificada o gramos por metro cuadrado.

Como se usa en la presente memoria, "compostable" significa que estos productos sólidos son biodegradables en el suelo.

30 Como se usa en la presente memoria, "absorción por el borde" significa la sorción de agua en una estructura de papel en el límite exterior de dicha estructura por uno o más mecanismos que incluyen, pero no se limitan a, penetración capilar en los poros entre fibras, difusión a través de fibras y enlaces, y difusión superficial en las fibras. En un aspecto relacionado, el recubrimiento que contiene éster de ácido graso de sacárido como se describe en la presente memoria evita la absorción por el borde en los productos tratados. En un aspecto, existe un problema similar con la grasa/aceite que entra por los pliegues que pueden estar presentes en papel o productos de papel. Dicho "efecto del plegado en la grasa" puede definirse como la sorción de grasa en una estructura de papel que se crea plegando, presionando o triturando dicha estructura de papel.

35

Como se usa en la presente memoria, "efecto", que incluye variaciones gramaticales del mismo, significa impartir una propiedad particular a un material específico.

40 Como se usa en la presente memoria, "hidrófobo" significa una sustancia que no atrae agua. Por ejemplo, las ceras, colofonias, resinas, ésteres de ácidos grasos de sacárido, dicetenos, goma lacas, acetatos de vinilo, PLA, PEI, aceites, grasas, lípidos, otros productos químicos repelentes del agua o combinaciones de los mismos son hidrófobos.

Como se usa en la presente memoria, "hidrofobicidad" significa la propiedad de ser repelente al agua, tender a repeler y no absorber agua.

45 Como se usa en la presente memoria, "resistencia a lípidos" o "lipofobicidad" significa la propiedad de ser repelente de lípidos, tender a repeler y no absorber lípidos, grasa, sebos y similares. En un aspecto relacionado, la resistencia a la grasa puede medirse mediante una prueba "3M KIT" o una prueba de kit TAPPI T559.

Como se usa en la presente memoria, "material que contiene celulosa" o "material basado en celulosa" significa una composición que consiste esencialmente en celulosa. Por ejemplo, dicho material puede incluir, pero no se limita a, papel, hojas de papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, papel de horno, tabla para pasteles, papel de carnicero, papel antiadherente/revestimiento, una bolsa para almacenamiento de alimentos, una bolsa de la compra, una bolsa de envío, tabla para beicon, material aislante, bolsas de té, recipientes para café o té, una bolsa de compostaje, utensilio para comer, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, una tapa, plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, tarjetas de regalo, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basuras, un instrumento para la manipulación de alimentos, una fibra de tela (por ejemplo, mezclas de algodón o algodón), un

50

55

instrumento de almacenamiento y transporte de agua, bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla exterior para artículos electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina y tapicería.

- 5 Como se usa en la presente memoria, "papel antiadherente" significa una hoja de papel usada para evitar que una superficie pegajosa se adhiera prematuramente a un adhesivo o una masilla. En un aspecto, los recubrimientos como se describen en la presente memoria pueden usarse para reemplazar o reducir el uso de silicio u otros recubrimientos para producir un material que tiene una baja energía superficial. La determinación de la energía superficial puede lograrse fácilmente midiendo el ángulo de contacto (por ejemplo, tensiómetro óptico y/o cámara de alta presión; Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido) o mediante el uso de plumas o tintas de prueba de energía superficial (véase, por ejemplo, Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).
- 10 Como se usa en la presente memoria, "liberable" con referencia al SFAE significa que el recubrimiento de SFAE, una vez aplicado, puede eliminarse del material basado en celulosa (por ejemplo, extraíble manipulando las propiedades físicas). Como se usa en la presente memoria "no liberable" con referencia al SFAE significa que el recubrimiento de SFAE, una vez aplicado, está unido sustancialmente de manera irreversible al material basado en celulosa (por ejemplo, extraíble por medios químicos).
- 15 Como se usa en la presente memoria, "esponjoso" significa un material sólido, aireado, que tiene la apariencia de algodón crudo o un cacahuete de espuma de poliestireno. En realizaciones, el material esponjoso puede estar hecho de fibras de nanocelulosa (por ejemplo, MFC), nanocristales de celulosa y/o filamentos de celulosa y ésteres de ácidos grasos de sacárido, donde las fibras o filamentos o cristales resultantes son hidrófobos (y dispersables), y pueden usarse en materiales compuestos (por ejemplo, hormigones, plásticos y similares).
- 20 Como se usa en la presente memoria, "fibras en disolución" o "pulpa" significa un material fibroso lignocelulósico preparado separando química o mecánicamente fibras de celulosa de la madera, cultivos de fibras o residuos de papel. En un aspecto relacionado, cuando las fibras de celulosa se tratan mediante los métodos como se describen en la presente memoria, las propias fibras de celulosa contienen ésteres de ácidos grasos de sacárido unidos como entidades aisladas, y donde las fibras de celulosa unidas tienen propiedades separadas y distintas de las fibras libres
- 25 (por ejemplo, el material unido a éster de ácido graso de sacárido de pulpa o fibra de celulosa o nanocelulosa o celulosa microfibrilada- no formaría enlaces de hidrógeno entre fibras tan fácilmente como las fibras no unidas).
- Como se usa en la presente memoria, "repulpable" significa hacer un producto de papel o cartón adecuado para triturar en una masa blanda, sin forma, para reutilizar en la producción de papel o cartón.
- 30 Como se usa en la presente memoria, "ajustable", incluyendo variaciones gramaticales del mismo, significa ajustar o adaptar un proceso para lograr un resultado particular.
- Como se usa en la presente memoria, "ángulo de contacto con el agua" significa el ángulo medido a través de un líquido, donde una interfaz líquido/vapor se encuentra con una superficie sólida. Cuantifica la humectabilidad de la superficie sólida por el líquido. El ángulo de contacto es un reflejo de la fuerza con la que las moléculas líquidas y sólidas interactúan entre sí, con respecto a la fuerza con la que cada una interactúa con su propia clase. En muchas
- 35 superficies altamente hidrófilas, las gotitas de agua mostrarán ángulos de contacto de 0° a 30°. Generalmente, si el ángulo de contacto con el agua es mayor de 90°, la superficie sólida se considera hidrófoba. El ángulo de contacto con el agua puede obtenerse fácilmente usando un tensiómetro óptico (véase, por ejemplo, Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).
- 40 Como se usa en la presente memoria, "permeabilidad al vapor de agua" significa transpirabilidad o la capacidad de un textil para transferir humedad. Existen al menos dos métodos de medición diferentes. Uno, la prueba MVTR (Tasa de Transmisión de Vapor de Humedad) de acuerdo con la norma ISO 15496, describe la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de una tela y, por lo tanto, el grado de transporte de transpiración al aire exterior. Las mediciones determinan cuantos gramos de humedad (vapor de agua) pasan a través de un metro cuadrado de tela en 24 horas (cuanto mayor es el nivel, mayor es la transpirabilidad).
- 45 En un aspecto, se puede usar la prueba de tamaño TAPPI T 530 Hércules (es decir, la prueba de tamaño para papel por resistencia a la tinta) para determinar la resistencia al agua. La resistencia de la tinta por el método de Hércules se clasifica mejor como una prueba de medición directa para el grado de penetración. Otros lo clasifican como una prueba de velocidad de penetración. No hay una mejor prueba para "medir el encolado". La selección de la prueba depende del uso final y de las necesidades de control de la fábrica. Este método es especialmente adecuado para su
- 50 uso como prueba de encolado de control de la fábrica para detectar con precisión cambios en el nivel de encolado. Ofrece la sensibilidad de la prueba de flotación de tinta al tiempo que proporciona resultados reproducibles, tiempos de ensayo más cortos y determinación automática del punto final.
- El encolado, como se mide por la resistencia a la permeación o absorción en el papel de líquidos acuosos, es una característica importante de muchos papeles. Son típicos de estos la bolsa, cartón para envases, envoltura de
- 55 carnicero, escritura y algunos grados de impresión.

Este método puede usarse para monitorizar la producción de papel o tablas para usos finales específicos siempre que se haya establecido una correlación aceptable entre los valores de prueba y el rendimiento de uso final del papel.

Debido a la naturaleza de la prueba y el agente penetrante, no necesariamente se correlacionará suficientemente para ser aplicable a todos los requisitos de uso final. Este método mide el encolado mediante la velocidad de penetración. Otros métodos miden el encolado por contacto superficial, penetración superficial o absorción. Las pruebas de tamaño se seleccionan en base a la capacidad de simular los medios de contacto o absorción de agua en el uso final. Este método también se puede usar para optimizar los costes de uso químico de la cola.

Como se usa en la presente memoria, "permeabilidad al oxígeno" significa el grado en el que un polímero permite el paso de un gas o fluido. La permeabilidad al oxígeno (D_k) de un material es una función de la difusividad (D) (es decir, la velocidad a la que las moléculas de oxígeno atraviesan el material) y la solubilidad (k) (o la cantidad de moléculas de oxígeno absorbidas, por volumen, en el material). Los valores de permeabilidad al oxígeno (D_k) normalmente se encuentran dentro del intervalo de $10\text{-}150 \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \text{ ml O}_2/(\text{s ml mmHg})$). Se ha demostrado una relación semilogarítmica entre el contenido de agua del hidrogel y la permeabilidad al oxígeno (Unidad: Unidad de Barrer). La Organización Internacional de Normalización (ISO) ha especificado la permeabilidad usando la unidad de SI hectopascal (hPa) para la presión. Por lo tanto, $D_k = 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \text{ ml O}_2/(\text{s ml hPa})$). La unidad de Barrer se puede convertir en la unidad de hPa multiplicándola por la constante 0,75.

Como se usa en la presente memoria, "biodegradable", que incluye variaciones gramaticales de los mismos, significa que puede descomponerse especialmente en productos inocuos por la acción de organismos vivos (por ejemplo, por microorganismos).

Como se usa en la presente memoria, "reciclable", que incluye variaciones gramaticales del mismo, significa un material que es tratable o que puede procesarse (con artículos usados y/o de desecho) para hacer que dicho material sea adecuado para su reutilización.

Como se usa en la presente memoria, "segundo de Gurley" o "número de Gurley" es una unidad que describe el número de segundos requeridos para que 100 centímetros cúbicos (decilitros) de aire pasen a través de 6,55 centímetros cuadrados (1,0 pulgadas cuadradas) de un material dado a un diferencial de presión de 12,39 cm (4,88 pulgadas) de agua (1,21 kPa (0,176 psi)) (norma ISO 5636-5:2003) (Porosidad). Además, para la rigidez, el "número de Gurley" es una unidad para una pieza de material sujeto verticalmente que mide la fuerza requerida para desviar dicho material una cantidad dada (1 miligramo de fuerza). Dichos valores pueden medirse en un dispositivo de Gurley Precision Instruments (Troy, Nueva York).

HLB - El equilibrio hidrófilo-lipófilo de un tensioactivo es una medida del grado al que es hidrófilo o lipófilo, determinado calculando valores para las diferentes regiones de la molécula.

El método de Griffin para tensioactivos no iónicos como se describió en 1954 funciona como sigue:

$$HLB = 20 * M_h / M$$

en donde M_h es la masa molecular de la porción hidrófila de la molécula, y M es la masa molecular de la molécula completa, dando un resultado en una escala de 0 a 20. Un valor de HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipófila/hidrófoba, y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrófila/lipófila.

El valor HLB puede usarse para predecir las propiedades tensioactivas de una molécula:

<10: soluble en lípidos (insoluble en agua)

>10: soluble en agua (insoluble en lípidos)

1,5 a 3: agente antiespumante

3 a 6: emulsionante agua/aceite (agua en aceite)

7 a 9: agente humectante y de extensión

13 a 15: detergente

12 a 16: emulsionante aceite/agua (aceite en agua)

15 a 18: solubilizante o hidrótrofo

En algunas realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácidos grasos de sacárido (o la composición que comprende dicho éster) como se describe en la presente memoria pueden estar en el intervalo inferior. En otras realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácidos grasos de sacárido (o la composición que comprende dicho éster) como se describe en la presente memoria pueden estar en los intervalos de medio a superior.

Como se usa en la presente memoria, "SEFOSE[®]" indica un éster de ácido graso de sacarosa preparado a partir de aceite de soja (sojato) que está disponible comercialmente en Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) con el

nombre comercial SEFOSE 1618U (véase el polisojato de sacarosa a continuación), que contiene uno o más ácidos grasos que están insaturados. Como se usa en la presente memoria, "OLEAN[®]" indica un éster de ácido graso de sacarosa que está disponible en Procter & Gamble Chemicals que tiene la fórmula $C_{n+12}H_{2n+22}O_{13}$, donde todos los ácidos grasos están saturados.

5 Como se usa en la presente memoria, "sojato" significa una mezcla de sales de ácidos grasos de aceite de soja.

Como se usa en la presente memoria, "ácidos grasos de semilla oleaginosa" significa ácidos grasos de plantas, que incluyen, pero no se limitan a soja, cacahuetes, colzas, cebada, canola, semillas de sésamo, semillas de algodón, granos de palma, semillas de uva, aceitunas, cártamos, girasoles, copra, maíz, cocos, linaza, avellanas, trigo, arroz, patatas, mandioca, legumbres, semillas de camelina, semillas de mostaza y combinaciones de los mismos.

10 Como se usa en la presente memoria, "resistencia en húmedo" significa la medida de lo bien que la red de fibras que mantiene el papel unido puede resistir una fuerza de ruptura cuando el papel está húmedo. La resistencia en húmedo se puede medir usando un dispositivo de resistencia en húmedo Finch de Thwing-Albert Instrument Company (Berlín oeste, NJ). Cuando la resistencia en húmedo se efectúa normalmente mediante aditivos de resistencia en húmedo tales como cimeno, resinas glioxiladas catiónicas, resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliamina-epiclorhidrina, que incluyen resinas epoxídicas. En realizaciones, el material basado en celulosa recubierto con SFAE como se describe en la presente memoria efectúa dicha resistencia en húmedo en ausencia de dichos aditivos.

Como se usa en la presente memoria "húmedo" significa cubierto o saturado con agua u otro líquido.

20 El método de la invención como se define en las reivindicaciones incluye la unión de un éster de ácido graso de sacárido a una superficie celulósica o poner en contacto una superficie celulósica con una emulsión que contiene dicho éster graso de sacárido como vehículo para un agente de recubrimiento que puede unirse a una superficie celulósica, donde dicho método comprende poner en contacto un material basado en celulosa con el éster de ácido graso de sacárido, emulsión o ambos y exponer el material basado en celulosa puesto en contacto al calor, radiación, un catalizador o una combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para unir el éster de ácido graso de sacárido o agente de recubrimiento al material basado en celulosa. En una realización relacionada, dicha radiación puede incluir, pero no se limita a UV, IR, luz visible, o una combinación de los mismos. En otro aspecto relacionado, la reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (es decir, 25 °C) a aproximadamente 150 °C, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 80 °C.

30 Además, la reacción de unión entre el SFAE y el material celulósico puede llevarse a cabo con éster de ácido graso de sacárido sustancialmente puro o dicho éster de ácido graso de sacárido puede ser parte de una emulsión. En una realización, la emulsión de éster de ácido graso de sacárido puede contener una mezcla de mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta u octaésteres. En otra realización, la emulsión puede contener proteínas, polisacáridos y lípidos, que incluyen pero no se limitan a, proteínas de la leche (por ejemplo, caseína, proteína de suero y similares), gluten de trigo, gelatinas, prolaminas (por ejemplo, zeínas de maíz), aislados de proteína de soja, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los ésteres o emulsión de ácidos grasos de sacárido pueden mezclarse con derivados epoxi de dichos ésteres (véase, por ejemplo, patente de EE. UU. núm. 9,096,773), en donde dichos derivados epoxi pueden funcionar, por ejemplo, como adhesivos.

40 En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, el material celulósico puede hacerse lipófilo mediante la adición de poli(alcohol vinílico) (PvOH) y/o prolaminas. En un aspecto, las prolaminas incluyen zeína, gliadina, hordeína, secalina, katirina y avenina. En un aspecto relacionado, la prolamina es zeína.

45 En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, no se requieren catalizadores ni vehículos orgánicos (por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles) para llevar a cabo la reacción de unión, que incluye que no se contempla la acumulación de material usando el método como se describe. En un aspecto relacionado, el tiempo de reacción es sustancialmente instantáneo (es decir, menos de 1 segundo). Además, el material resultante muestra un bloqueo bajo.

50 Los ésteres de ácidos grasos de todos los sacáridos, incluyendo mono, disacáridos y trisacáridos, son adaptables para el uso en relación con este aspecto de la presente invención. En un aspecto relacionado, el éster de ácido graso de sacárido puede ser un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta u octaéster, y combinaciones de los mismos, que incluye que los restos de ácido graso pueden estar saturados, insaturados o una combinación de los mismos.

55 Aunque no está limitado por la teoría, la interacción entre el éster de ácido graso de sacárido y el material basado en celulosa puede ser por interacción iónica, hidrófoba, de van der Waals o enlace covalente, o una combinación de los mismos. En una realización relacionada, el éster de ácido graso de sacárido que se une al material basado en celulosa es sustancialmente irreversible (por ejemplo, usando un SFAE que comprende una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados).

Además, a una concentración suficiente, la unión del éster de ácido graso de sacárido solo es suficiente para hacer

hidrófobo al material basado en celulosa: es decir, se logra hidrofobicidad en ausencia de la adición de ceras, colofonias, resinas, dicetenos, goma lacas, acetatos de vinilo, PLA, PEI, aceites, otros productos químicos repelentes del agua o combinaciones de los mismos (es decir, hidrófobos secundarios), que incluyen que otras propiedades tales como, entre otras, el fortalecimiento, la rigidez y el aumento de volumen del material basado en celulosa se logren mediante la unión de éster de ácido graso de sacárido solo.

Una ventaja de la invención como se define en las reivindicaciones es que múltiples cadenas de ácidos grasos son reactivas con la celulosa, y con las dos moléculas de sacárido en la estructura, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos de sacarosa como se describen dan lugar a una red de reticulación rígida, lo que conduce a mejoras de resistencia en redes fibrosas tales como papel, cartón, telas no tejidas tendidas al aire y tendidas en húmedo, y textiles. Esto no se encuentra normalmente en otras químicas de tratamiento de encolado o hidrófobo. Los ésteres de ácidos grasos de sacárido usados de acuerdo con la invención como se definen en las reivindicaciones también generan/aumentan la resistencia en húmedo, una propiedad ausente cuando se usan muchas otras químicas resistentes al agua.

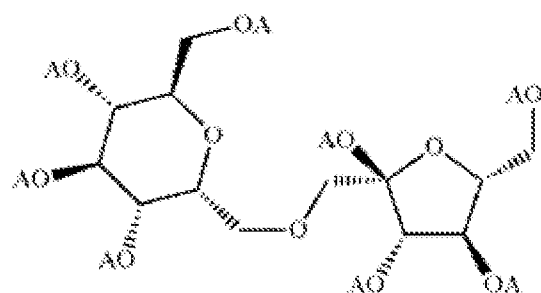
Otra ventaja es que los ésteres de ácidos grasos de sacárido usados de acuerdo con la invención como se define en las reivindicaciones suavizan las fibras, aumentando el espacio entre ellas, aumentando así el volumen sin aumentar sustancialmente el peso. Además, las fibras y el material basado en celulosa modificado usados de acuerdo con la invención como se define en las reivindicaciones, pueden repulparse. Además, por ejemplo, el agua no puede ser fácilmente "empujada" más allá de la barrera de baja energía superficial hacia la lámina.

Los SFAE saturados son normalmente sólidos a temperaturas de procesamiento nominales, mientras que los SFAE insaturados son normalmente líquidos. Esto permite la formación de dispersiones uniformes y estables de SFAE saturado en recubrimientos acuosos sin interacciones o incompatibilidades significativas con otros componentes del recubrimiento, que son normalmente hidrófilos. Además, esta dispersión permite preparar altas concentraciones de SFAE saturado sin afectar negativamente a la reología del recubrimiento, la aplicación uniforme del recubrimiento o las características de rendimiento del recubrimiento. La superficie de recubrimiento se hará hidrófoba cuando las partículas de SFAE saturado se fundan y se extiendan el calentamiento, secado y consolidación de la capa de recubrimiento. En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, se describe estructuras fibrosas voluminosas que se producen que conservan la resistencia incluso cuando se exponen al agua. Generalmente, las suspensiones fibrosas que se secan forman estructuras densas que se descomponen fácilmente tras la exposición al agua. Los productos de fibra formada hechos usando el método como se describe pueden incluir platos de papel, soportes de bebidas (por ejemplo, tazas), tapas, bandejas y envases para alimentos que serían ligeros, fuertes y resistentes a la exposición al agua y otros líquidos.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácidos grasos de sacárido se mezclan con poli(alcohol vinílico) (PvOH) para producir agentes de encolado para recubrimientos resistentes al agua. Se ha demostrado en la presente memoria una relación sinérgica entre ésteres de ácidos grasos de sacárido y PvOH. Aunque se sabe en la técnica que el PvOH es en sí mismo un buen formador de película, y forma fuertes enlaces de hidrógeno con la celulosa, no es muy resistente al agua, particularmente al agua caliente. En una realización, el uso de PvOH ayuda a emulsionar ésteres de ácidos grasos de sacárido en un recubrimiento acuoso. En una realización, PvOH proporciona una fuente rica de grupos OH para reticular los ésteres de ácidos grasos sacáridos a lo largo de las fibras, lo que aumenta la resistencia del papel, por ejemplo, particularmente la resistencia en húmedo, y la resistencia al agua más allá de lo que es posible con PvOH solo. Para ésteres de ácidos grasos de sacárido saturados con hidroxilos libres en el sacárido, también puede usarse un agente de reticulación tal como un dialdehído (por ejemplo, glioxal, glutaraldehído y similares).

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácidos grasos de sacárido comprenden o consisten esencialmente en ésteres de sacarosa de ácidos grasos. Se conocen muchos métodos y están disponibles para preparar o proporcionar de otro modo los ésteres de ácidos grasos de sacárido usados de acuerdo con la invención como se definen en las reivindicaciones, y se cree que todos estos métodos están disponibles para su uso de acuerdo con la invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones puede preferirse que los ésteres de ácidos grasos se sinteticen esterificando un sacárido con uno o más restos de ácidos grasos obtenidos de semillas oleaginosas que incluyen, pero no se limitan a, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de cacahuete y mezclas de los mismos.

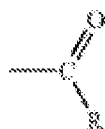
En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácidos grasos de sacárido comprenden un resto sacárido, que incluye, pero no se limita a, un resto de sacarosa, que se ha sustituido con un resto éster en uno o más de sus hidrógenos hidroxilo. En un aspecto relacionado, los ésteres de disacáridos tienen la estructura de Fórmula I.



Fórmula I

donde "A" es hidrógeno o de la estructura I siguiente:

Estructura 1



donde "R" es un resto alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado de aproximadamente ocho a aproximadamente 40 átomos de carbono, y donde al menos un "A", es al menos uno, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis, al menos siete y los ocho restos "A" de la fórmula están de acuerdo con la estructura I. En un aspecto relacionado, los ésteres de ácidos grasos de sacárido como se describen en la presente memoria pueden ser mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta u octaésteres, y combinaciones de los mismos, donde los grupos alifáticos pueden estar todos saturados o pueden contener grupos saturados y/o insaturados o combinaciones de los mismos.

Los grupos "R" adecuados incluyen cualquier forma de resto alifático, incluyendo aquellos que contienen uno o más sustituyentes, que pueden estar presentes en cualquier carbono en el resto. También se incluyen restos alifáticos que incluyen grupos funcionales dentro del resto, por ejemplo, un éter, éster, tio, amino, fosfo, o similares. También se incluyen restos alifáticos oligómeros y polímeros, por ejemplo restos sorbitán, polisorbitán y polialcohol. Los ejemplos de grupos funcionales que pueden estar unidos al resto alifático (o aromático) que comprende el grupo "R" incluyen, pero no se limitan a, halógenos, grupos funcionales alcoxi, hidroxilo, amino, éter y éster. En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, dichos restos pueden tener funcionalidades de reticulación. En otra realización de la invención como se define en las reivindicaciones, el SFAE puede reticularse a una superficie (por ejemplo, partículas de arcilla/pigmento activadas). En otra realización de la invención como se define en las reivindicaciones, los dobles enlaces presentes en el SFAE pueden usarse para facilitar reacciones sobre otras superficies.

Los disacáridos adecuados incluyen rafinosa, maltodextrosa, galactosa, sacarosa, combinaciones de glucosa, combinaciones de fructosa, maltosa, lactosa, combinaciones de manosa, combinaciones de eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de las mismas.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, el sustrato para la adición de ácidos grasos puede incluir almidones, hemicelulosas, ligninas o combinaciones de los mismos.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, una composición comprende un éster de ácido graso de almidón, donde el almidón puede derivarse de cualquier fuente adecuada tal como almidón de maíz dentado, almidón de maíz ceroso, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de sagú, almidón de tapioca, almidón de sorgo, almidón de batata y mezclas de los mismos.

Con más detalle, el almidón puede ser un almidón no modificado, o un almidón que se ha modificado mediante una modificación química, física o enzimática.

La modificación química incluye cualquier tratamiento de un almidón con un compuesto químico que da como resultado un almidón modificado (por ejemplo, material de plastarch). Dentro de la modificación química se incluyen, pero no se limitan a, despolimerización de un almidón, oxidación de un almidón, reducción de un almidón, eterificación de un almidón, esterificación de un almidón, nitrificación de un almidón, desgrasado de un almidón, hidrofobización de un almidón y similares. Los almidones químicamente modificados también pueden prepararse usando una combinación de cualquiera de los tratamientos químicos. Los ejemplos de almidones modificados químicamente incluyen la reacción de anhídrido alquenisuccínico, particularmente anhídrido octenisuccínico, con almidón para producir un almidón esterificado hidrófobo; la reacción de cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio con almidón para producir un almidón catiónico; la reacción de óxido de etileno con almidón para producir almidón de hidroxietilo; la reacción de hipoclorito con almidón para producir un almidón oxidado; la reacción de un ácido con almidón para producir un almidón despolimerizado ácido; el desgrasado de un almidón con un disolvente tal como metanol, etanol, propanol, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y similares, para producir un almidón desgrasado.

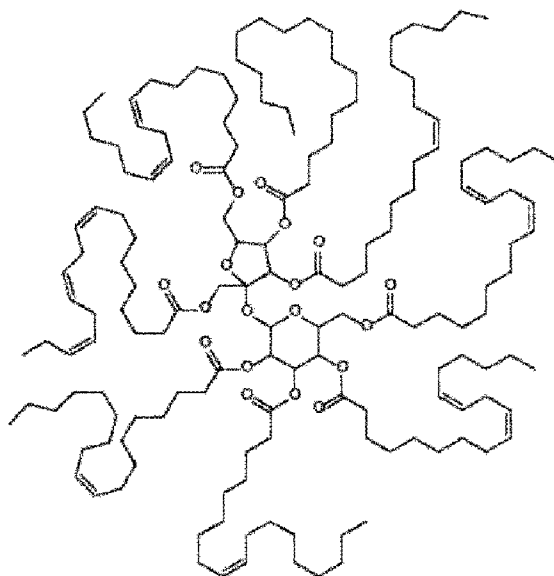
Los almidones físicamente modificados son cualquier almidón que se trate físicamente de cualquier manera para proporcionar almidones físicamente modificados. Dentro de la modificación física se incluyen, pero no se limitan a, tratamiento térmico del almidón en presencia de agua, tratamiento térmico del almidón en ausencia de agua, fractura del gránulo de almidón por cualquier medio mecánico, tratamiento a presión del almidón para fundir los gránulos de almidón, y similares. Los almidones físicamente modificados también pueden prepararse usando una combinación de cualquiera de los tratamientos físicos. Los ejemplos de almidones físicamente modificados incluyen el tratamiento térmico del almidón en un ambiente acuoso para hacer que los gránulos de almidón se hinchen sin rotura de gránulos; el tratamiento térmico de gránulos de almidón anhidro para provocar la reordenación del polímero; la fragmentación de los gránulos de almidón por desintegración mecánica; y el tratamiento a presión de gránulos de almidón por medio de una extrusora para provocar la fusión de los gránulos de almidón.

Los almidones modificados enzimáticamente son cualquier almidón que se trate enzimáticamente de cualquier manera para proporcionar almidones modificados enzimáticamente. Dentro de la modificación enzimática se incluyen, pero no se limitan a, la reacción de una alfa amilasa con almidón, la reacción de una proteasa con almidón, la reacción de una lipasa con almidón, la reacción de una fosforilasa con almidón, la reacción de una oxidasa con almidón, y similares. Los almidones modificados enzimáticamente pueden prepararse usando una combinación de cualquiera de los tratamientos enzimáticos. Los ejemplos de modificación enzimática de almidón incluyen la reacción de enzima alfa-amilasa con almidón para producir un almidón despolimerizado; la reacción de enzima de desramificación de alfa-amilasa con almidón para producir un almidón desramificado; la reacción de una enzima proteasa con almidón para producir un almidón con contenido de proteína reducido; la reacción de una enzima lipasa con almidón para producir un almidón con contenido de lípido reducido; la reacción de una enzima fosforilasa con almidón para producir un almidón fosfatado modificado con enzima; y la reacción de una enzima oxidasa con almidón para producir un almidón oxidado con enzima.

Los ésteres de ácidos grasos de disacárido pueden ser ésteres de ácidos grasos de sacarosa de acuerdo con la fórmula I en la que los grupos "R" son alifáticos y son lineales o ramificados, saturados o insaturados y tienen entre aproximadamente 8 y aproximadamente 40 átomos de carbono.

Como se usa en la presente memoria, los términos "ésteres de ácidos grasos de sacárido" y "éster de ácido graso de sacarosa" incluyen composiciones que poseen diferentes grados de pureza, así como mezclas de compuestos de cualquier nivel de pureza. Por ejemplo, el compuesto éster de ácido graso de sacárido puede ser un material sustancialmente puro, es decir, puede comprender un compuesto que tiene un número dado de grupos "A" sustituidos con solo una especie de resto de estructura I (es decir, todos los grupos "R" son iguales y todos los restos de sacarosa están sustituidos en un mismo grado). También incluye una composición que comprende una mezcla de dos o más compuestos de éster de ácido graso de sacárido, que difieren en sus grados de sustitución, pero en donde todos los sustituyentes tienen la misma estructura de grupo "R". También incluye composiciones que son una mezcla de compuestos que tienen diferentes grados de sustitución del grupo "A", y en donde los restos sustituyentes del grupo "R" se seleccionan independientemente de dos o más grupos "R" de estructura I. En una realización relacionada de la invención como se define en las reivindicaciones, los grupos "R" pueden ser iguales o pueden ser diferentes, incluyendo que dichos ésteres de ácidos grasos de sacárido en una composición pueden ser iguales o pueden ser diferentes (es decir, una mezcla de diferentes ésteres de ácidos grasos de sacárido).

Para composiciones de la presente invención como se define en las reivindicaciones, la composición puede estar compuesta por compuestos de éster de ácido graso de sacárido que tienen un alto grado de sustitución. En realizaciones, el éster de ácido graso de sacárido es un polisojato de sacarosa.



Un polisojato de sacarosa (SEFOSE® 1618U)

Los ésteres de ácidos grasos de sacárido pueden prepararse por esterificación con ácidos grasos sustancialmente puros mediante procesos conocidos de esterificación. También se pueden preparar por transesterificación usando ésteres de sacárido y ácidos grasos en forma de glicéridos de ácidos grasos derivados, por ejemplo, de fuentes naturales, por ejemplo, los encontrados en aceite extraído de semillas oleaginosas, por ejemplo aceite de soja. Las reacciones de transesterificación que proporcionan ésteres de ácidos grasos de sacarosa usando glicéridos de ácidos grasos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. núms. 3,963,699; 4,517,360; 4,518,772; 4,611,055; 5,767,257; 6,504,003; 6,121,440; y 6,995,232 y la patente internacional WO1992004361 A1.

Además de preparar ésteres de sacarosa hidrófobos por medio de transesterificación, se pueden lograr propiedades hidrofóbicas similares en artículos fibrosos celulósicos haciendo reaccionar directamente cloruros de ácido con polioles que contienen estructuras de anillo análogas a la sacarosa.

Como se mencionó anteriormente, los ésteres de ácidos grasos de sacarosa pueden prepararse por transesterificación de sacarosa a partir de materias primas de ésteres metílicos que se han preparado a partir de glicéridos derivados de fuentes naturales (véase, por ejemplo, patente 6,995,232). Como consecuencia de la fuente de ácidos grasos, la materia prima usada para preparar el éster de ácido graso de sacarosa contiene una gama de ésteres metílicos de ácidos grasos saturados e insaturados que tienen restos de ácido graso que contienen entre 12 y 40 átomos de carbono. Esto se reflejará en el producto de ésteres de ácidos grasos de sacarosa preparados a partir de una fuente tal que los restos de sacarosa que comprenden el producto contendrán una mezcla de sustituyentes de restos éster, en donde, con referencia a la estructura I anterior, los grupos "R" serán una mezcla que tiene entre 12 y 26 átomos de carbono con una relación que refleja la materia prima usada para preparar el éster de sacarosa. Además para ilustrar este punto, los ésteres de sacarosa derivados del aceite de soja serán una mezcla de especies, que tienen estructuras de grupo "R" que reflejan que el aceite de soja comprende un 26 % en peso de triglicéridos de ácido oleico ($\text{R}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 49 % en peso de triglicéridos de ácido linoleico ($\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_3-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}]_2-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 11 % en peso de triglicéridos de ácido linolénico ($\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}]_3-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), y, 14 % en peso de triglicéridos de diversos ácidos grasos saturados, como se describe en la séptima ed. del índice de Merck. Todos estos restos de ácido graso están representados en los grupos "R" de los sustituyentes en el producto de éster de ácido graso de sacarosa. Por consiguiente, cuando se hace referencia a un éster de ácido graso de sacarosa en la presente memoria como el producto de una reacción que emplea una materia prima de ácido graso derivada de una fuente natural, por ejemplo, sojato de sacarosa, el término pretende incluir todos los diversos constituyentes que se encuentran normalmente como consecuencia de la fuente a partir de la cual se prepara el éster de ácido graso de sacarosa. En un aspecto relacionado, los ésteres de ácidos grasos de sacárido como se describen pueden mostrar baja viscosidad (por ejemplo, entre aproximadamente 10 a 2000 centipoise a temperatura ambiente o bajo presión atmosférica estándar). En otro aspecto, los ácidos grasos insaturados pueden tener uno, dos, tres o más dobles enlaces.

En realizaciones de la presente invención como se define en las reivindicaciones, el éster de ácido graso de sacárido, y en aspectos, el éster de disacárido, se forma a partir de ácidos grasos que tienen más de aproximadamente 6 átomos de carbono, de aproximadamente 8 a 16 átomos de carbono, de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, de aproximadamente 14 a aproximadamente 18 átomos de carbono, de aproximadamente 16 a aproximadamente 18 átomos de carbono, de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 átomos de carbono, en promedio.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, el éster de ácido graso de sacárido puede estar presente en diferentes concentraciones para lograr la hidrofobicidad dependiendo de la forma del material basado en celulosa. En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, cuando un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) se une como recubrimiento sobre el material basado en celulosa, el SFAE está presente en un peso de recubrimiento de al menos aproximadamente 0,1 g/m² a aproximadamente 1,0 g/m², aproximadamente 1,0 g/m² a aproximadamente 2,0 g/m², aproximadamente 2 g/m² a aproximadamente 3 g/m² sobre una superficie del material basado en celulosa. En un aspecto relacionado, puede estar presente de aproximadamente 3 g/m² a aproximadamente 4 g/m², aproximadamente 4 g/m² a aproximadamente 5 g/m², aproximadamente 5 g/m² a aproximadamente 10 g/m², aproximadamente 10 g/m² a aproximadamente 20 g/m². En otro aspecto, cuando el material basado en celulosa es una disolución que contiene fibra de celulosa, el SFAE está presente a una concentración de al menos aproximadamente 0,025 % (p/p) de la fibra total presente. En un aspecto relacionado, puede estar presente de aproximadamente 0,05 % (p/p) a aproximadamente 0,1 % (p/p), aproximadamente 0,1 % (p/p) a aproximadamente 0,5 % (p/p), aproximadamente 0,5 % (p/p) a aproximadamente 1,0 % (p/p), aproximadamente 1,0 % (p/p) a aproximadamente 2,0 % (p/p), aproximadamente 2,0 % (p/p) a aproximadamente 3,0 % (p/p), aproximadamente 3,0 % (p/p) a aproximadamente 4,0 % (p/p), aproximadamente 4,0 % (p/p) a aproximadamente 5,0 % (p/p), aproximadamente 5,0 % (p/p) a aproximadamente 10 % (p/p), aproximadamente 10 % (p/p) a aproximadamente 50 % (p/p) de la fibra total presente. En una realización adicional relacionada de la invención como se define en las reivindicaciones, la cantidad de SFAE puede ser igual a la cantidad de fibra presente. En algunas realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, el SFAE puede recubrir toda la superficie exterior de un material basado en celulosa (por ejemplo, recubrir una pieza entera de papel o artículo que contiene celulosa).

En otras realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, un recubrimiento puede comprender entre aproximadamente 0,9 % a aproximadamente 1,0 %, aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 5,0 %,

aproximadamente 5,0 a aproximadamente 10 %, aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 %, aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 %, aproximadamente 40 % a aproximadamente 50 % de éster de ácido graso de sacárido en peso del recubrimiento (p/p). En una realización relacionada de la invención como se define en las reivindicaciones, el recubrimiento puede contener entre aproximadamente 25 % a aproximadamente 35 % de éster de ácido graso de sacárido en peso del recubrimiento (p/p).

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, el material basado en celulosa incluye, pero no se limita a, papel, cartón, hojas de papel, pulpa de papel, tazas, cajas, bandejas, tapas, papeles antiadherentes/revestimientos, bolsas de compostaje, bolsas de la compra, bolsas de envío, tabla para beicon, bolsas de té, material aislante, recipientes para café o té, tuberías y conductos de agua, cubertería, platos y botellas desechables de grado alimentario, pantallas para TV y dispositivos móviles, ropa (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), vendajes, etiquetas sensibles a la presión, cinta sensible a la presión, productos femeninos y dispositivos médicos para usar en el cuerpo o dentro de él, tales como anticonceptivos, dispositivos de administración de fármacos, recipientes para materiales farmacéuticos (por ejemplo, píldoras, comprimidos, supositorios, geles, etc.) y similares. Además, la tecnología de recubrimiento como se describe puede usarse en muebles y tapicerías, equipos de acampada al aire libre y similares.

En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, los recubrimientos como se describen en la presente memoria son resistentes al pH en el intervalo de entre aproximadamente 3 a aproximadamente 9. En una realización relacionada, el pH puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, aproximadamente 4 a aproximadamente 5, aproximadamente 5 a aproximadamente 7, aproximadamente 7 a aproximadamente 9.

Se describe un método para tratar una superficie de un material que contiene celulosa (o celulósico) que incluye aplicar a la superficie una composición que contiene un derivado de ácido alcanoico que tiene la fórmula (II) o (III):



donde R es un radical hidrocarbonado alifático de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 50 átomos de carbono, y donde X y X₁ son independientemente Cl, Br, R-CO-O-R u O(CO)OR, donde cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III) X o X₁ es igual o diferente, donde el SFAE como se describe en la presente memoria es un vehículo, y donde el método no requiere una base orgánica, HCl gaseoso, VOC o catalizador.

En los ejemplos del mismo, un derivado de ácido alcanoico se mezcla con un éster de ácido graso de sacárido para formar una emulsión, donde la emulsión se usa para tratar el material basado en celulosa.

En ejemplos del mismo, el éster de ácido graso de sacárido puede ser un agente emulsionante y puede comprender una mezcla de uno o más mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta u octaésteres. En otro aspecto, el resto de ácido graso del éster de ácido graso de sacárido puede contener grupos saturados, grupos insaturados o una combinación de los mismos. En un aspecto, la emulsión que contiene éster de ácido graso de sacárido puede contener proteínas, polisacáridos y/o lípidos, que incluyen, pero no se limitan a, proteínas de la leche (por ejemplo, caseína, proteína de suero de leche y similares), gluten de trigo, gelatinas, prolaminas (por ejemplo, zeína de maíz), aislados de proteína de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos.

En ejemplos de los mismos, los emulsionantes de éster de ácido graso de sacárido como se describen en la presente memoria pueden usarse para llevar recubrimientos u otros productos químicos usados para la fabricación de papel que incluyen, pero no se limitan a, agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, compuestos aromáticos (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilceteno (AKD), alabastro, ácido algánico, alumbre, albarina, colas, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de cloro, arcillas, dolomita, pentaacetato de dietilentriamina, EDTA, enzimas, ácido sulfúrico de formamidina, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, lechada de cal, lechada de magnesio, poli(alcohol vinílico) (PvOH), colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato sódico, carbonato sódico, titania, tensioactivos, almidones, almidones modificados, resinas hidrocarbonadas, polímeros, ceras, polisacáridos, proteínas y combinaciones de los mismos.

El material que contiene celulosa de o generado por la invención como se define en las reivindicaciones muestra mayor hidrofobicidad o resistencia al agua en relación con el material que contiene celulosa sin el tratamiento. En un aspecto relacionado, el material que contiene celulosa tratado muestra una mayor lipofobicidad o resistencia a la grasa en relación con el material que contiene celulosa sin el tratamiento. El material que contiene celulosa tratado puede ser biodegradable, compostable y/o reciclable. El material que contiene celulosa tratado puede ser hidrófobo (resistente al agua) y lipófobo (resistente a la grasa).

El material que contiene celulosa tratado puede tener propiedades mecánicas mejoradas en comparación con el mismo material no tratado. Por ejemplo, las bolsas de papel tratadas mediante el proceso como se describe en la presente memoria muestran una resistencia al estallido aumentada, número de Gurley, resistencia a la tracción y/o energía de carga máxima. La resistencia al estallido puede aumentarse mediante un factor de entre aproximadamente 0,5 y 1,0 veces, entre aproximadamente 1,0 y 1,1 veces, entre aproximadamente 1,1 y 1,3 veces, entre

aproximadamente 1,3 y 1,5 veces. Además, el número de Gurley puede aumentarse por un factor de entre aproximadamente 3 a 4 veces, entre aproximadamente 4 a 5 veces, entre aproximadamente 5 a 6 veces y aproximadamente 6 a 7 veces. Aún más, la deformación por tracción puede aumentarse por un factor de entre aproximadamente 0,5 a 1,0 veces, entre aproximadamente 1,0 a 1,1 veces, entre aproximadamente 1,1 a 1,2 veces y entre aproximadamente 1,2 a 1,3 veces. Además, la energía de la carga máxima puede aumentarse por un factor de entre aproximadamente 1,0 a 1,1 veces, entre aproximadamente 1,1 a 1,2 veces, entre aproximadamente 1,2 a 1,3 veces, y entre aproximadamente 1,3 a 1,4 veces.

En realizaciones de la presente invención como se define en las reivindicaciones, el material que contiene celulosa es un papel base que comprende celulosa microfibrilada (MFC) o nanofibra de celulosa (CNF) como se describe, por ejemplo, en la publicación de EE. UU. núm. 2015/0167243, donde la MFC o CNF se añade durante el proceso de formación y el proceso de fabricación de papel y/o se añade como un recubrimiento o una capa secundaria a una capa de formación anterior para disminuir la porosidad de dicho papel base. En una realización relacionada, el papel base se pone en contacto con el éster de ácido graso de sacárido como se describió anteriormente. En una realización relacionada adicional, el papel base puesto en contacto se pone en contacto adicionalmente con un poli(alcohol vinílico) (PvOH). En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, el papel base puesto en contacto resultante es ajustablemente resistente al agua y a los lípidos. En una realización relacionada, el papel base resultante puede mostrar un valor de Gurley de al menos aproximadamente 10-15 (es decir, resistencia al aire de Gurley (s/100 cc, 0,57 kg (20 oz.) cilindro), o al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 200 a aproximadamente 350. En una realización, el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido puede ser un laminado para una o más capas o puede proporcionar una o más capas como un laminado o puede reducir la cantidad de recubrimiento de una o más capas para lograr el mismo efecto de rendimiento (por ejemplo, resistencia al agua, resistencia a la grasa y similares). En una realización relacionada, el laminado puede comprender un sello o adhesivo térmico biodegradable y/o componible.

En realizaciones de la invención como se definen en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido pueden formularse como emulsiones, donde el agente emulsionante de elección y la cantidad empleada vienen dictadas por la naturaleza de la composición y la capacidad del agente para facilitar la dispersión del éster de ácido graso de sacárido. En una realización, los agentes emulsionantes pueden incluir, pero no se limitan a, agua, tampones, poli(alcohol vinílico) (PvOH), carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono, diglicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos. En otra realización, las relaciones de éster de sacárido:agente emulsionante pueden ser de aproximadamente 0,1:99,9, de aproximadamente 1:99, de aproximadamente 10:90, de aproximadamente 20:80, de aproximadamente 35:65, de aproximadamente 40:60 y de aproximadamente 50:50. Será evidente para un experto en la técnica que las relaciones pueden variarse dependiendo de la propiedad(es) deseada(s) para el producto final.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácidos grasos de sacárido pueden combinarse con uno o más componentes de recubrimiento para el encolado interno y superficial (solos o en combinación), que incluyen, pero no se limitan a, pigmentos (por ejemplo, arcilla, carbonato de calcio, dióxido de titanio, pigmento plástico), ligantes (por ejemplo, almidón, proteína de soja, emulsiones poliméricas, PvOH) y aditivos (por ejemplo, glioxal, resinas glioxílicas, sales de circonio, estearato de calcio, oleato de lecitina, emulsión de polietileno, carboximetilcelulosa, polímeros acrílicos, alginatos, gomas de poliacrílico, poliacrílicos, microbiocidas, desespumantes basados en aceite, desespumantes basados en silicona, estilbenos, colorantes directos y colorantes ácidos). En una realización relacionada, dichos componentes pueden proporcionar una o más propiedades, que incluyen, pero no se limitan a, construir una estructura porosa fina, proporcionar una superficie de dispersión de luz, mejorar la receptividad de tinta, mejorar el brillo, unir partículas de pigmento, unir recubrimientos al papel, refuerzo de la lámina base, llenar poros en la estructura del pigmento, reducir la sensibilidad al agua, resistir la captación en húmedo en la impresión offset, evitar el rayado con cuchilla, mejorar el brillo en el supercalandrado, reducir la formación de polvo, ajustar la viscosidad del recubrimiento, proporcionar retención de agua, dispersar pigmentos, mantener la dispersión del recubrimiento, evitar el deterioro del recubrimiento/color del recubrimiento, controlar la formación de espuma, reducir el aire arrastrado y los cráteres del recubrimiento, aumentar la blancura y el brillo, y controlar el color y el tono. Será evidente para un experto en la técnica que las combinaciones pueden variarse dependiendo de la propiedad(es) deseada(s) para el producto final.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los métodos y usos que emplean dichos ésteres de ácidos grasos de sacárido pueden usarse para reducir el coste de aplicaciones de recubrimiento primario/secundario (por ejemplo, capa basada en silicona, capa basada en almidón, capa basada en arcilla, capa de PLA, capa de PEI y similares) proporcionando una capa de material que muestra una propiedad necesaria (por ejemplo, resistencia al agua, baja energía superficial y similares), reduciendo de ese modo la cantidad de capa primaria/secundaria necesaria para lograr esa misma propiedad. En una realización, los materiales pueden recubrirse sobre la parte superior de una capa de SFAE (por ejemplo, agentes termosellables). En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, la composición está libre de fluorocarbono y silicona.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, las composiciones aumentan tanto la estabilidad mecánica como térmica del producto tratado. En una realización, el tratamiento superficial es termoestable

a temperaturas entre aproximadamente -100 °C y aproximadamente 300 °C. En una realización adicional relacionada, la superficie del material basado en celulosa muestra un ángulo de contacto con el agua de entre aproximadamente 60° y aproximadamente 120°. En otra realización relacionada, el tratamiento de superficie es químicamente estable a temperaturas de entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 300 °C.

El sustrato que puede secarse antes de la aplicación (por ejemplo, a aproximadamente 80-150 °C), puede tratarse con la composición modificadora mediante inmersión, por ejemplo, y permitiendo que la superficie se exponga a la composición durante menos de 1 segundo. El sustrato puede calentarse para secar la superficie, después de lo cual el material modificado está listo para su uso. En una realización de los métodos de la invención como se define en las reivindicaciones, el sustrato puede tratarse mediante cualquier proceso de recubrimiento/encolado adecuado que se lleva a cabo normalmente en una fábrica de papel (véase, por ejemplo, Smook, G., *Surface Treatments in Handbook for Pulp & Paper Technologists*, (2016), 4a ed., Cap. 18, páginas 293-309, TAPPI Press, Peachtree Corners, GA EE. UU.).

No es necesaria una preparación especial del material en la práctica de la invención como se define en las reivindicaciones, aunque para algunas aplicaciones, el material puede secarse antes del tratamiento. En las realizaciones de los métodos de la invención como se definen en las reivindicaciones, los métodos pueden usarse en cualquier superficie basada en celulosa, que incluyen, pero no se limitan a, una película, un recipiente rígido, fibras, pulpa, un tejido o similares. En una realización, los ésteres de ácidos grasos de sacárido o agentes de recubrimiento pueden aplicarse mediante una prensa de encolado convencional (vertical, inclinada, horizontal), una prensa de encolado de rodillos de compuerta, una prensa de encolado de medición, una aplicación de encolado de calandria, encolado de tubos, en máquina, fuera de máquina, recubridor de una sola cara, recubridor de doble cara, , recubridor de dos caras simultáneos de corta estancia, recubridor de cuchilla o varilla, recubridor de grabado, impresión por huecogrado, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión láser, supercalandrado y combinaciones de los mismos.

Dependiendo de la fuente, la celulosa puede ser papel, cartón, pulpa, fibra de madera blanda, fibra de madera dura, o combinaciones de los mismos, nanocelulosa, nanofibras de celulosa, filamentos o microfibrillas, algodón o mezclas de algodón microfibriladas, nanocristales de celulosa, o celulosa nanofibrilada.

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido aplicada es suficiente para cubrir completamente al menos una superficie de un material que contiene celulosa. Por ejemplo, en realizaciones, el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido puede aplicarse a la superficie exterior completa de un recipiente, la superficie interior completa de un recipiente, o una combinación de las mismas, o uno o ambos lados de un papel base. En otras realizaciones, la superficie superior completa de una película puede cubrirse por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o la superficie inferior completa de una película puede cubrirse por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la luz de un dispositivo/instrumento puede cubrirse por el recubrimiento o la superficie exterior del dispositivo/instrumento puede estar cubierta por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o una combinación de los mismos. En una realización, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido aplicada es suficiente para cubrir parcialmente al menos una superficie de un material que contiene celulosa. Por ejemplo, solo aquellas superficies expuestas a la atmósfera ambiental están cubiertas por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o solo aquellas superficies que no están expuestas a la atmósfera ambiental están cubiertas por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido (por ejemplo, enmascaramiento). Como será evidente para un experto en la técnica, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido aplicado puede depender del uso del material que se va a cubrir. En una realización de la invención como se define en las reivindicaciones, una superficie puede recubrirse con un éster de ácido graso de sacárido y la superficie opuesta puede recubrirse con un agente que incluye, pero no se limita a, proteínas, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos. En una realización relacionada, el SFAE puede añadirse a un mueble, y el material resultante sobre la red puede estar provisto de un recubrimiento adicional de SFAE.

Se puede usar cualquier proceso de recubrimiento adecuado para administrar cualquiera de los diversos recubrimientos y/o emulsiones de ésteres de ácidos grasos de sacárido aplicados en el curso de la práctica de la invención como se define en las reivindicaciones. En realizaciones, los procesos de recubrimiento de ésteres de ácidos grasos de sacárido incluyen inmersión, pulverización, pintado, impresión y cualquier combinación de cualquiera de estos procesos, solos o con otros procesos de recubrimiento adaptados para poner en práctica los métodos como se describe.

Al aumentar la concentración de éster de ácido graso de sacárido, por ejemplo, la composición de la invención como se define en las reivindicaciones puede reaccionar más ampliamente con la celulosa que se está tratando con el resultado neto de que se muestran de nuevo características de resistencia a lípidos/repelentes de agua mejoradas. Sin embargo, pesos de recubrimiento más altos no se traducen necesariamente en una resistencia al agua aumentada. En una realización, diversos catalizadores podrían permitir un "curado" más rápido para ajustar con precisión la cantidad de éster de ácido graso de sacárido para cumplir aplicaciones específicas.

Será evidente para un experto en la técnica que la selección de celulosa a tratar, el éster de ácido graso de sacárido, la temperatura de reacción y el tiempo de exposición son parámetros de proceso que pueden optimizarse mediante

experimentación rutinaria para adaptarse a cualquier aplicación particular para el producto final.

Los materiales derivatizados tienen propiedades físicas alteradas que pueden definirse y medirse usando pruebas apropiadas conocidas en la técnica. Para la hidrofobicidad, el protocolo analítico puede incluir, pero no se limita a, la medición del ángulo de contacto y la captación de humedad. Otras propiedades incluyen, rigidez, WVTR, porosidad, resistencia a la tracción, falta de degradación del sustrato, propiedades de estallido y desgarro. Un protocolo estandarizado específico a seguir está definido por la Sociedad americana para pruebas y materiales (protocolo ASTM D7334-08).

La permeabilidad de una superficie a diversos gases tales como vapor de agua y oxígeno también puede alterarse mediante el proceso de recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido a medida que se potencia la función de barrera del material. La unidad estándar que mide la permeabilidad es la Barrer y los protocolos para medir estos parámetros también están disponibles en el dominio público (norma ASTM F2476-05 para vapor de agua y norma ASTM F2622-8 para oxígeno).

En realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, los materiales tratados según el procedimiento descrito actualmente presentan una biodegradabilidad completa como se mide por la degradación en el entorno bajo ataque por microorganismos.

Están disponibles diversos métodos para definir y probar la biodegradabilidad, que incluyen el método de matraz agitado (norma ASTM E1279 - 89 (2008)) y la prueba de Zahn-Wellens (OECD TG 302 B).

Están disponibles diversos métodos para definir y probar la capacidad de compostaje que incluyen, pero no se limitan a, la norma ASTM D6400.

Los materiales adecuados para el tratamiento mediante el proceso de esta invención, como se define en las reivindicaciones, incluyen diversas formas de celulosa, tales como fibras de algodón, fibras vegetales tales como lino, fibras de madera, celulosa regenerada (rayón y celofán), celulosa parcialmente alquilada (éteres de celulosa), celulosa parcialmente esterificada (rayón acetato), y otros materiales de celulosa modificada que tienen una porción sustancial de sus superficies disponibles para reacción/unión. Como se ha expuesto anteriormente, el término "celulosa" incluye todos estos materiales y otros de estructura de polisacárido similar y que tienen propiedades similares. Entre estos, el material relativamente novedoso de celulosa microfibrilada (nanofibra de celulosa) (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. US4,374,702 y las publicaciones de EE. UU. núms. 2015/0167243 y 2009/0221812) es particularmente adecuado para esta aplicación. En otras realizaciones de la invención como se define en las reivindicaciones, las celulosas pueden incluir, pero no se limitan a, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, nitrocelulosa (nitrato de celulosa), sulfato de celulosa, celuloide, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, nanocristales de celulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa y combinaciones de los mismos.

La modificación de la celulosa como se describe en la presente memoria, además de aumentar su hidrofobicidad, también puede aumentar su resistencia a la tracción, flexibilidad y rigidez, ampliando adicionalmente de este modo su espectro de uso. Todos los productos biodegradables y parcialmente biodegradables hechos a partir de o usando la celulosa modificada descrita en la presente memoria están sujetos a la presente invención como se define en las reivindicaciones, incluyendo productos reciclables y compostables.

Entre las posibles aplicaciones de la tecnología de recubrimiento, dichos artículos incluyen, pero no se limitan a, recipientes para todo propósito tales como papel, cartón, pulpa de papel, tazas, tapas, cajas, bandejas, papeles antiadherentes/revestimientos, bolsas de compostaje, bolsas de la compra, tuberías y conductos de agua, cubiertos, platos y botellas desechables de grado alimentario, pantallas para televisores y dispositivos móviles, ropa (por ejemplo, mezclas de algodón o algodón), vendajes, etiquetas sensibles a la presión, cinta sensible a la presión, productos femeninos y dispositivos médicos que se van a usar en el cuerpo o dentro de él, tales como anticonceptivos, dispositivos de administración de fármacos y similares. Además, la tecnología de recubrimiento puede usarse en muebles y tapicería, equipos de acampada al aire libre y similares.

Ejemplos

Ejemplo 1. Formulaciones de éster de ácido graso de sacárido

SEFOSE® es un líquido a temperatura ambiente y todos los recubrimientos/emulsiones que contienen este material se aplicaron a temperatura ambiente usando un dispositivo de reducción de sobremesa. El tipo y tamaño de las varillas se variaron para crear una gama de pesos de recubrimiento.

Formulación 1

Se añadieron 50 ml de SEFOSE® a una disolución que contenía 195 ml de agua y 5 gramos de carboximetilcelulosa (FINNFIX® 10; CP Kelco, Atlanta, GA). Esta formulación se mezcló usando un homogeneizador Silverson ajustado a 5000 rpm durante 1 minuto. Esta emulsión se recubrió sobre una lámina base de 50 gramos hecha de pulpa de madera dura blanqueada y una lámina de 80 gramos compuesta de madera blanda sin blanquear. Ambos papeles se colocaron

en un horno (105 °C) durante 15 minutos para secarlos. Tras la retirada del horno, se colocaron las láminas en el banco de laboratorio y se aplicaron 10 gotas de agua (temperatura ambiente) mediante una pipeta a cada lámina. Las láminas base seleccionadas para esta prueba absorberían una gota de agua inmediatamente, mientras que las láminas recubiertas con cantidades variables de SEFOSE® mostraron niveles crecientes de resistencia al agua a medida que aumentaba el peso del recubrimiento (véase la tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la lámina base con SEFOSE®

Peso del recubrimiento g/m ²	Resistencia al agua de base de 50 g de madera dura (minutos)	Resistencia de base de 80 g de madera blanda (minutos)
3,2	1	0,5
4,1	14	9
6,4	30	25
8,5	50	40
9,2	100+	100+

Se observó que la resistencia al agua era menor en la lámina más pesada y no se logró resistencia al agua a menos que la lámina estuviera seca.

Formulación 2

Adición de SEFOSE® a vasos de papel: (obsérvese que es cartulina de una sola capa sin tratamiento con MFC. Cartón de 110 gramos hecho de pulpa de eucalipto). Se añadieron 50 gramos de SEFOSE® a 200 gramos de almidón etilado cocinado al 5 % (Ethylex 2025) y se agitó usando un molino Kady de sobremesa durante 30 segundos. Las muestras de papel se recubrieron y se colocaron en el horno a 105 °C durante 15 minutos. Se colocaron 10-15 gotas de prueba en el lado recubierto del cartón y se midió el tiempo de resistencia al agua y se registró en la tabla a continuación. La penetración de agua en el control de cartón sin tratar fue instantánea (véase la tabla 2).

Tabla 2. Penetración de agua caliente para vasos de papel tratados con SEFOSE®

Cantidad aplicada g/m ²	Tiempo requerido para que penetre el agua caliente (80 °C)
2,3	0,05 h
4,1	0,5 h
6,2	1,2 h
8,3	3,5 h
9,6	~ 16 h

Formulación 3

Se calentó SEFOSE® puro a 45 °C y se colocó en una botella de pulverización. Se aplicó una pulverización uniforme a la cartulina de papel enumerada en el ejemplo anterior, así como a un trozo de aglomerado y una cantidad de tela de algodón. Cuando se colocaron gotas de agua en las muestras, la penetración en el sustrato ocurrió en 30 segundos, sin embargo, después del secado en el horno durante 15 minutos a 105 °C, las perlas de agua evaporadas antes de ser absorbidas en el sustrato.

La investigación continuada se refiere a si SEFOSE® podría ser compatible con compuestos usados para recubrimientos resistentes al aceite y a la grasa. SEFOSE® es útil para mejoras de la resistencia al agua así como de la rigidez. Se usaron 240 gramos de material de cartón para realizar las pruebas de rigidez. La tabla 3 muestra los resultados. Estos datos se obtuvieron a un peso de un recubrimiento sencillo: 5 gramos/metro cuadrado, informándose de una media de 5 muestras. Los resultados se dan en unidades de rigidez Taber registradas con nuestro medidor de rigidez Taber V-5 Modelo 150-E.

Tabla 3. Prueba de rigidez

Muestra probada	Rigidez en la dirección de la máquina	Rigidez en la dirección transversal
Tabla de control - sin recubrimiento	77,6	51,8
SEFOSE®	85,9	57,6
Ácido erúxico	57,9	47,4
Cloruro de palmitoilo	47,7	39,5

Ejemplo 2. Unión de éster de sacárido a sustrato celulósico

- 5 En un esfuerzo por determinar si SEFOSE® se unió reversiblemente a un material celulósico, se mezcló SEFOSE® puro con celulosa pura en una relación 50:50. El SEFOSE® se dejó reaccionar durante 15 min a 148,89 °C (300 °F) y la mezcla se extrajo con cloruro de metileno (disolvente no polar) o agua destilada. Las muestras se sometieron a reflujo durante 6 horas, y se llevó a cabo el análisis gravimétrico de las muestras.

Tabla 4. Extracción de SEFOSE® del material celulósico

Muestra	Masa total	Masa de SEFOSE®	SEFOSE® extraído	% de SEFOSE® retenido
CH ₂ Cl ₂	2,85	1,42	0,25	83 %
H ₂ O	2,28	1,14	0,08	93 %

10 Ejemplo 3. Examen de superficies celulósicas

- Las imágenes de microscopio electrónico de barrido de papeles base con y sin MFC ilustran cómo una base menos porosa tiene potencial para requerir que reaccionen mucho menos agentes impermeabilizantes en la superficie. Las FIGs. 1-2 muestran papel de filtro Whatman de porosidad media, no tratado. Las FIGs. 1 y 2 muestran el área superficial relativamente alta expuesta para que un agente derivatizante reaccione con ella; sin embargo, también muestra una lámina altamente porosa con gran cantidad de espacio para que el agua escape. Las FIGs. 3 y 4 muestran una comparación lado a lado de papel hecho con pulpa reciclada antes y después del recubrimiento con MFC. (Son dos aumentos de las mismas muestras, sin MCF obviamente en el lado izquierdo de la imagen). La prueba muestra que la derivatización de una lámina mucho menos porosa muestra una mayor promesa para un rendimiento de barrera de agua/vapor a largo plazo. Las dos últimas imágenes son primeros planos tomados de un "poro" medio en una lámina de papel de filtro, así como un aumento similar del papel recubierto con CNF con fines de contraste.

Los datos anteriores demuestran un punto crítico: que la adición de más material da como resultado un aumento correspondiente en el rendimiento. Aunque no está limitado por la teoría, la reacción parece ser más rápida con papeles sin blanquear, sugiriendo que la presencia de lignina puede acelerar la reacción.

- 25 El hecho de que un producto sea como el SEFOSE® sea un líquido, puede emulsionarse fácilmente, lo que sugiere que puede adaptarse fácilmente para trabajar en equipos de recubrimiento comúnmente usados en fábricas de papel.

Ejemplo 4. "Phluphi"

- Se mezcló SEFOSE® líquido y se hizo reaccionar con fibra de madera dura blanqueada para generar una variedad de maneras de crear una hoja de prueba impermeable. Cuando el éster de sacarosa se mezcló con pulpa antes de la formación de la lámina, se encontró que la mayoría de él se retuvo con la fibra. Con suficiente calentamiento y secado, se formó una hoja de prueba quebradiza, esponjosa pero muy hidrófoba. En este ejemplo, se mezclaron 0,25 gramos de SEFOSE® con 4,0 gramos de fibra de madera dura blanqueada en 6 litros de agua. Esta mezcla se agitó a mano y el agua se drenó en un molde de hoja de prueba estándar. La estera de fibras resultante se retiró y se secó durante 15 minutos a 162,78 °C (325 °F). La lámina producida mostró una hidrofobicidad significativa, así como una unión de hidrógeno muy reducida entre las propias fibras. (Se observó que el ángulo de contacto con el agua era mayor de 100 grados). Se puede añadir un emulsionante. SEFOSE® a la fibra puede ser de aproximadamente 1:100 y 2:1.

Las pruebas posteriores muestran que el talco es solo un espectador en esto y se dejó fuera de las pruebas adicionales.

Ejemplo 5. Efectos ambientales sobre las propiedades de recubrimiento de SEFOSE®

- 40 En un esfuerzo por comprender mejor el mecanismo de la reacción de los ésteres de sacarosa con la fibra, se aplicaron recubrimientos de baja viscosidad a una lámina kraft de blanqueo que tenía añadida resina de resistencia en húmedo, pero no resistencia al agua (sin encolado). Los recubrimientos eran todos inferiores a 250 cps como se midió usando

un viscosímetro Brookfield a 100 rpm.

Se emulsionó SEFOSE® con Ethylex 2025 (almidón) y se aplicó al papel mediante un rodillo de huecogrado. Para la comparación, también se emulsionó SEFOSE® con PVOH 9050 de Westcote. Como se muestra en la FIG. 5, la oxidación de los dobles enlaces en SEFOSE® se potencia por la presencia de calor y entornos químicos adicionales que potencian la química oxidativa (véase también la tabla 5).

5

Tabla 5. Efectos ambientales sobre SEFOSE® (Minutos hasta el fallo)

Tiempo	SEFOSE®			
	PVOH	-PVOH	Ethylex	3:1
0	0,08	0,07	0,15	2
1	0,083	0,11	0,15	1,8
2	0,08	0,18	0,13	1,8
5	0,09	0,25	0,1	1,3
10	0,08	0,4	0,1	0,9
30	0,08	1,1	0,08	0,8
60	0,08	3,8	0,08	0,8
120	0,08	8	0,08	0,7
500	0,07	17	0,07	0,4

Ejemplo 6. Efecto de cadenas de ácidos grasos insaturados frente a saturados

Se hizo reaccionar SEFOSE® con pulpa de madera blanda blanqueada y se secó para formar una lámina. Posteriormente, se llevaron a cabo extracciones con CH₂Cl₂, tolueno y agua para determinar el grado de la reacción con pulpa. Las extracciones se realizaron durante al menos 6 horas usando material de vidrio de extracción Soxhlet. Los resultados de las extracciones se muestran en la tabla 6.

10

Tabla 6. Extracción de pulpa unida a SEFOSE®

	Agua	CH ₂ Cl ₂	Tolueno
Masa de pulpa seca	8,772 g	9,237 g	8,090 g
SEFOSE® añadido	0,85 g	0,965 g	0,798 g
Cantidad extraída	0,007 g	0,015 g	0,020 g

15

Los datos indican que esencialmente todo el SEFOSE® permanece en la lámina. Para verificar esto adicionalmente, se llevó a cabo el mismo procedimiento sobre la pulpa sola, y los resultados muestran que se obtuvieron aproximadamente 0,01 g por 10 g de pulpa. Aunque no está limitado por la teoría, esto podría tenerse en cuenta fácilmente como productos químicos de fabricación de pulpa residuales o más probablemente productos extractivos que no se habían eliminado completamente.

20

Se usaron fibras puras de celulosa (por ejemplo, α-celulosa de Sigma Aldrich, St. Louis, MO), y se repitió el experimento. Siempre que los niveles de carga de SEFOSE® permanecieron por debajo de aproximadamente el 20 % de la masa de las fibras, más del 95 % de la masa de SEFOSE® se retuvo con las fibras y no fue extraíble con disolventes polares o no polares. Aunque no está limitado por la teoría, la optimización del tiempo y la temperatura de horneado puede mejorar aún más que los ésteres de sacarosa permanezcan con las fibras.

25

Como se muestra, los datos demuestran una incapacidad general para extraer SEFOSE® del material después del secado. Por otra parte, cuando se usan los ácidos grasos que contienen todas las cadenas de ácidos grasos saturados en lugar de SEFOSE® (por ejemplo, OLEAN®, disponible de Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH)), casi el 100 % del material puede extraerse usando agua caliente (a o por encima de 70 °C). OLEAN® es idéntico a SEFOSE® siendo el único cambio ácidos grasos saturados unidos (OLEAN®) en lugar de ácidos grasos insaturados (SEFOSE®).

30

Otro aspecto notable es que múltiples cadenas de ácidos grasos son reactivas con la celulosa, y con las dos moléculas de sacárido en la estructura, SEFOSE® da lugar a una red rígida de reticulación que conduce a mejoras de resistencia en redes fibrosas tales como papel, cartón, no tejidos tendidos al aire y tendidos en húmedo, y textiles.

Ejemplo 7. Adiciones de SEFOSE® para lograr resistencia al agua

Se fabricaron hojas de prueba de 2 y 3 gramos usando pulpas kraft tanto de madera dura como de madera blanda. Cuando se añadió SEFOSE® a la suspensión de pulpa al 1 % a un nivel del 0,1 % o mayor y se drenó el agua formando la hoja de prueba, SEFOSE® se retuvo con las fibras, donde impartió resistencia al agua. De 0,1 % a 0,4 % de SEFOSE®, el agua formó gotitas sobre la superficie durante unos pocos segundos o menos. Después de que la carga de SEFOSE® fue mayor al 0,4 %, el tiempo de resistencia al agua aumentó rápidamente a minutos y luego a horas para niveles de carga mayores al 1,5 %.

Ejemplo 8. Producción de material fibroso voluminoso

La adición de SEFOSE® a la pulpa actúa para ablandar las fibras, aumentar el espacio entre ellas aumentando el volumen. Por ejemplo, se drenó una suspensión al 3 % de pulpa de madera dura que contenía 125 g (seca) de pulpa, se secó y se encontró que ocupaba un volumen de 18,2 centímetros cúbicos. Se añadieron 12,5 g de SEFOSE® a la misma suspensión de pulpa de madera dura al 3 % que contenía un equivalente de 125 g de fibra seca. Tras el drenaje del agua y el secado, la estera resultante ocupaba 45,2 centímetros cúbicos.

Se pulverizaron 30 g de una pulpa kraft de madera dura blanqueada estándar (producida por Old Town Fuel and Fiber, LLC, Old Town, ME) con SEFOSE® que se había calentado a 60 °C. Estos 4,3 cm³ se colocaron en un desintegrador a 10.000 rpm y esencialmente se volvieron a reducir a pulpa. La mezcla se vertió a través de un molde de hoja de prueba y se secó a 105 °C. La pulpa hidrófoba resultante ocupaba un volumen de 8,1 cm³. Se cortó un cuadrado de 5,08 centímetros (2 pulgadas) de este material y se colocó en una prensa hidráulica con 50 toneladas de presión aplicadas durante 30 segundos. El volumen del cuadrado se redujo significativamente pero aún ocupaba un 50 % más de volumen que el mismo corte cuadrado de 5,08 centímetros (2 pulgadas) para el control sin aplicar presión.

Es significativo que no sólo se observa un aumento en el volumen y la suavidad, sino que una estera repulpada a la fuerza cuando se drenó el agua dio como resultado una estera de fibra donde se retuvo toda la hidrofobicidad. Esta cualidad, además de las observaciones de que el agua no puede ser fácilmente "empujada" más allá de la barrera de baja energía superficial hacia la lámina, es de valor. La unión de cadenas simples hidrófobas de ácidos grasos no muestra esta propiedad.

Aunque no está limitado por la teoría, esto representa evidencia adicional de que SEFOSE® está reaccionando con la celulosa y que los grupos OH de la superficie de las fibras de celulosa ya no están disponibles para participar en enlaces de hidrógeno posteriores. Otros materiales hidrófobos interfieren con el enlace de hidrógeno inicial, pero al volver a reducirse a pulpa este efecto se invierte y los grupos OH en la celulosa están libres para participar en el enlace de hidrógeno al volver a secarse.

Ejemplo 9. Datos de prueba del papel de bolsa

La siguiente tabla (tabla 7) ilustra las propiedades impartidas por el recubrimiento de 5-7 g/m² con una mezcla de SEFOSE® y poli(alcohol vinílico) (PvOH) sobre un material de bolsa kraft sin blanquear (control). También se incluyen como referencia bolsas comerciales.

Tabla 7. Pruebas de papel de bolsa

Tipo de papel	Calibre (0,025 mm (0,001 pulgadas))	Tracción (kPa (lb/in ²))	Estallido (kPa (psi))
Bolsa de ensayo (control)	3,26	65,16 (9,45)	359,22 (52,1)
Bolsa de ensayo con SEFOSE®	3,32	104,87 (15,21)	431,61 (62,6)
Bolsa sub-sándwich	2,16	60,81 (8,82)	173,75 (25,2)
Bolsa de hojas de depósito doméstico	5,3	123,28 (17,88)	492,98 (71,5)

Como puede verse en la tabla, la tracción y el estallido aumentan con el recubrimiento del papel base de control con SEFOSE® y PvOH.

Ejemplo 10. Resistencia a la tracción en húmedo/seco

Se fabricaron hojas de prueba de 3 gramos a partir de pulpa blanqueada. Lo siguiente compara la resistencia a la tracción en húmedo y en seco a diferentes niveles de adición de SEFOSE®. Obsérvese que con estas hojas de prueba SEFOSE® no se emulsionó en ningún recubrimiento, simplemente se mezcló en la pulpa y se drenó sin añadir ninguna otra química (véase la tabla 8).

Tabla 8. Resistencia a la tracción en húmedo/seco

Carga de SEFOSE®	Resistencia en húmedo (kPa (lb/in ²))	Resistencia en seco (kPa (lb/in ²))
0 %	2 (0,29)	66,81 (9,69)
0,5 %	6,96 (1,01)	72,67 (10,54)
1 %	10 (1,45)	76,74 (11,13)
5 %	49,78 (7,22)	103,56 (15,02)

Obsérvese también que la adición del 5 % para la resistencia en húmedo no está muy por debajo de la resistencia en seco del control.

5 Ejemplo 11. Uso de ésteres que contienen menos de 8 ácidos grasos saturados

Se llevaron a cabo varios experimentos con ésteres de sacarosa producidos que tienen menos de 8 ácidos grasos unidos al resto de sacarosa. Muestras de SP50, SP10, SP01 y F20W (de Sisterna, Países Bajos) que contienen 50, 10, 1 y esencialmente 0 % de monoésteres, respectivamente. Aunque estos productos disponibles comercialmente se preparan haciendo reaccionar sacarosa con ácidos grasos saturados, relegándolos así a menos útiles para reticulación

adicional o químicas similares, han sido útiles para examinar las propiedades de emulsificación y repulsión al agua. Por ejemplo, se mezclaron 10 g de SP01 con 10 g de glioxal en una disolución de PvOH cocinada al 10 %. La mezcla se "cocinó" a 93,33 °C (200 °F) durante 5 min y se aplicó mediante estirado a un papel base poroso hecho de kraft de madera dura blanqueado. El resultado fue un recubrimiento ceroso reticulado sobre la superficie del papel que mostró buena hidrofobicidad. Donde se aplicó un mínimo de 3 g/m², el ángulo de contacto resultante fue mayor que 100°. Puesto que el glioxal es un cristalizador bien conocido usado sobre compuestos que tienen grupos OH, este método es un medio potencial para fijar ésteres de sacarosa bastante no reactivos a una superficie uniendo grupos alcohol sobrantes sobre el anillo de sacarosa con un grupo alcohol puesto a disposición en el sustrato u otros materiales de recubrimiento.

Ejemplo 12. Datos de HST y absorción de humedad

Para demostrar que SEFOSE® solo proporciona las propiedades impermeabilizantes observadas, se trató papel base poroso de Twins River (Matawaska, ME) con diversas cantidades de SEFOSE (y PvOH o Ethylex 2025 para emulsionar, aplicar por arrastre) y se ensayó mediante la prueba de encolado de Hércules. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Datos de HST con SEFOSE®.

HST-segundos	Captación de SEFOSE® - g/m ²	Emulsionante g/m ²
<1	-	-
2,7	0 g/m ²	2,7 g/m ² de PvOH
16,8	0 g/m ²	4,5 g/m ² de Ethylex 2025
65	2,2 g/m ²	2,3 g/m ² de Ethylex 2025
389,7	1,6 g/m ²	1,6 g/m ² de PvOH
533	3,0 g/m ²	4,0 g/m ² de PvOH
1480	5,0 g/m ²	5,0 g/m ² de Ethylex 2025
2300+	5,0 g/m ²	5,0 g/m ² de PvOH

Como puede verse en la tabla 9, el aumento de SEFOSE® aplicado a la superficie del papel conduce a una resistencia al agua aumentada (como se muestra por HST aumentada en segundos).

Esto también puede observarse usando recubrimientos de un producto de éster de sacarosa saturado. Para este ejemplo particular, el producto, F20W (disponible de Sisterna, Países Bajos) se describe como un monoéster de muy bajo % con la mayoría de las moléculas en el intervalo de sustitución de 4-8. Obsérvese que la captación de producto F20W es sólo el 50 % del recubrimiento total, ya que se emulsionó con PvOH usando partes iguales de cada uno para preparar una emulsión estable. Por lo tanto, cuando la recogida se etiqueta "0,5 g/m²" también hay la misma captación de PvOH dando una captación total de 1,0 g/m². Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Datos de HST de F20W.

HST-Segundos	Recogida de F20W de Sistrina
<1	0
2,0	0,5 g/m ²
17,8	1,7 g/m ²
175,3	2,2 g/m ²
438,8	3,5 g/m ²
2412	4,1 g/m ²

Como puede verse en la tabla 10, de nuevo, el aumento de F20W aumenta la resistencia al agua de la lámina porosa. Por lo tanto, el propio éster de ácido graso de sacarosa aplicado está haciendo que el papel sea resistente al agua.

- 5 Puesto que la resistencia al agua no se debe simplemente a la presencia de un ácido graso que forma un enlace éster con la celulosa, se cargaron hojas de prueba de madera blanda (kraft de madera blanda blanqueado) con SEFOSE[®] y se añadió directamente ácido oleico a la pulpa, donde el ácido oleico forma un enlace éster con la celulosa en la pulpa. La masa en el tiempo cero representa la masa "completamente seca" de las hojas de prueba extraídas del horno a 105 °C. Las muestras se colocaron en una sala de humedad controlada mantenida a 50 % de HR. El cambio de masa se anota a lo largo del tiempo (en minutos). Los resultados se muestran en las tablas 11 y 12.

Tabla 11. Absorción de humedad de SEFOSE[®].

Tiempo (Min)	2 % de SEFOSE [®]	30 % de SEFOSE [®]	Control
0	3,859	4,099	3,877
1	3,896	4,128	3,911
3	3,912	4,169	3,95
5	3,961	4,195	3,978
10	4,01	4,256	4,032
15	4,039	4,276	4,054
30	4,06	4,316	4,092
60	4,068	4,334	4,102
180	4,069	4,336	4,115

Tabla 12. Captación de humedad del ácido oleico.

Tiempo (horas)	30 % de ácido oleico	50 % de ácido oleico	Control
0	4,018	4,014	4,356
0,5	4,067	4,052	4,48
2	4,117	4,077	4,609
3	4,128	4,08	4,631
5	4,136	4,081	4,647
21	4,142	4,083	4,661

- 15 Obsérvese aquí la diferencia que donde se añade directamente ácido oleico a la pulpa formando un enlace éster ralentiza en gran medida la absorción de humedad. Por el contrario, sólo el 2 % de SEFOSE[®] ralentiza la absorción de humedad, a concentraciones más altas, SEFOSE[®] no lo hace. Como tal, aunque no está limitado por la teoría, la estructura del material unido a SEFOSE[®] no puede explicarse simplemente por la estructura formada por ésteres de ácidos grasos simples y celulosa.

Ejemplo 13. SFAE saturados

La clase saturada de ésteres son sólidos cerosos a temperatura ambiente que, debido a la saturación, son menos reactivos con la matriz de muestra o por sí mismos. Usando temperaturas elevadas (por ejemplo, al menos 40 °C y para todos los probados por encima de 65°C) estos materiales se funden y pueden aplicarse como un líquido que después se enfría y solidifica formando un recubrimiento hidrófobo. Alternativamente, estos materiales pueden emulsionarse en forma sólida y aplicarse como un recubrimiento acuoso para conferir características hidrófobas.

Los datos mostrados aquí representan lecturas de HST (prueba de encolado de Hércules) obtenidas de papeles recubiertos con cantidades variables de SFAE saturados.

Se usó una lámina kraft de madera dura, blanqueada, 20,41 kg (45 libras), obtenida de papel Turner Falls para recubrimientos de prueba. La porosidad de Gurley midió aproximadamente 300 segundos, representando una lámina base bastante ajustada. S-370 obtenido de Mitsubishi Foods (Japón) se emulsionó con goma xantana (hasta el 1 % de la masa de formulación de SFAE saturado) antes del recubrimiento.

Peso de recubrimiento de la formulación de SFAE saturado (kilos por tonelada (libras por tonelada)) HST (media de 4 mediciones por muestra).

Tabla 13

Peso de recubrimiento de S-370 (kilos por tonelada (libras por tonelada))	HST (media de 4 mediciones por muestra)
Control sólo 0 kg (0 libras)	4 segundos
20,41kg (45 libras)	140 segundos
29,48 kg (65 libras)	385 segundos
45,36 kg (100 libras)	839 segundos
68,045 kg (150 libras)	1044 segundos
90,72 kg (200 libras)	1209 segundos

Los datos de laboratorio generados también apoyan que cantidades limitadas de SFAE saturado pueden mejorar la resistencia al agua de los recubrimientos que están diseñados para otros fines/aplicaciones. Por ejemplo, se mezcló SFAE saturado con recubrimientos basados en almidón Ethylex y poli(alcohol vinílico) y se observó una mayor resistencia al agua en cada caso.

Los ejemplos posteriores se recubrieron sobre una base reciclada blanqueada 22,68 kg (50 libras) con una porosidad de Gurley de 18 segundos.

Se cocinaron 100 gramos de Ethylex 2025 al 10 % de sólidos (volumen de 1 litro) y se añadieron 10 gramos de S-370 en caliente y se mezclaron usando un homogeneizador Silverson. El recubrimiento resultante se aplicó usando un dispositivo de reducción de mesa común y los papeles se secaron bajo lámparas de calor.

A 136,08 kg/tonelada (300 libras/tonelada) de peso de recubrimiento, el almidón solo tenía una HST medio de 480 segundos. Con el mismo peso de recubrimiento de la mezcla de almidón y SFAE saturado, la HST aumentó a 710 segundos.

Se disolvió suficiente poli(alcohol vinílico) (Selvol 205S) en agua caliente para lograr una disolución al 10 %. Esta solución se recubrió sobre el mismo papel 22,68 kg (50 libras) descrito anteriormente y tenía una HST medio de 102,06 a 68,04 kg/tonelada (225 a 150 libras/tonelada) de peso de recubrimiento. Usando esta misma disolución, se añadió S-370 para lograr una mezcla en la que contenía 90 % de PVOH/10 % de S-370 en una base seca (es decir, 90 ml de agua, 9 gramos de PVOH, 1 gramo de S-370): la HST media aumentó a 380 segundos.

Los SFAE saturados son compatibles con las prolaminas (específicamente, zeína; véase la patente de EE. UU. núm. 7,737,200). Puesto que una de las principales barreras para la producción comercial de la materia objeto de dicha patente es que la formulación es soluble en agua: la adición de SFAE saturados ayuda de esta manera.

Ejemplo 14. Otros SFAE saturados

Las evaluaciones de prensa de encolado de recubrimientos basados en SFAE saturados se realizaron en una lámina ligera blanqueada (aprox. 15,87 kg (35 libras)) que no tenía encolado y una formación relativamente pobre. Todas las evaluaciones se realizaron usando PVOH Exceval HR 3010 cocinado para emulsionar el SFAE saturado. Se añadió suficiente SFAE saturado para explicar el 20 % de los sólidos totales. El enfoque fue evaluar las muestras S-370 frente a C-1800 (disponibles de Mitsubishi Foods, Japón). Ambos de estos ésteres funcionaron mejor que el control, algunos

de los datos clave se muestran en la tabla 14:

Tabla 14

	HST media	Valor del kit
10 % de alcohol polivinílico solo	38 s	2
PVOH con S-370	85 s	3
PVOH con C-1800	82 s	5

- 5 Obsérvese que los compuestos saturados parecen dar un aumento en el kit, produciendo tanto S-370 como C-1800 un aumento de ~100 % en HST.

Ejemplo 15. Aditivo de resistencia en húmedo

- 10 Las pruebas de laboratorio han mostrado que la química de los ésteres de sacarosa puede ajustarse para lograr una variedad de propiedades, que incluyen el uso como aditivo de resistencia en húmedo. Cuando los ésteres de sacarosa se preparan uniendo grupos saturados a cada funcionalidad alcohol en la sacarosa (u otro poliol), el resultado es una sustancia hidrófoba, cerosa que tiene baja miscibilidad/solubilidad en agua. Estos compuestos pueden añadirse a materiales celulósicos para conferir resistencia al agua bien internamente o como un recubrimiento, sin embargo; puesto que no reaccionan químicamente entre sí o con ninguna parte de la matriz de muestra, son susceptibles de eliminación por disolventes, calor y presión.

- 15 Cuando se desean impermeabilización y niveles más altos de resistencia al agua, se pueden preparar y añadir ésteres de sacarosa que contienen grupos funcionales insaturados al material celulósico con el objetivo de lograr la oxidación y/o reticulación que ayuda a fijar el éster de sacarosa en la matriz y hacerlo altamente resistente a la eliminación por medios físicos. Ajustando el número de grupos insaturados así como el tamaño de los ésteres de sacarosa, se obtiene un medio de reticulación para impartir resistencia, pero con una molécula que no es óptima para impartir resistencia al agua.

- 20 Los datos mostrados aquí se toman añadiendo SEFOSE® a una lámina kraft blanqueada a niveles variables y obteniendo datos de tracción en húmedo. Los porcentajes mostrados en la tabla representan el porcentaje de éster de sacarosa del papel blanqueado 31,75 kg (70 libras) tratado (véase la tabla 15).

Tabla 15

% de SEFOSE®	Carga	Deformación/módulo
0 %	4,98	0,93/89,04
1 %	5,12	1,88/150,22
5 %	8,70	0,99/345,93
10 %	10,54	1,25/356,99
Seco/no tratado	22,67	

- 25 Los datos ilustran una tendencia en que la adición de ésteres de sacarosa insaturados a papeles aumenta la resistencia en húmedo a medida que aumenta el nivel de carga. La tracción en seco muestra la resistencia máxima de la lámina como punto de referencia.

Ejemplo 16. Método de producción de ésteres de sacarosa usando cloruros de ácido.

- 30 Además de preparar ésteres de sacarosa hidrófobos por transesterificación, se pueden lograr propiedades hidrófobas similares en artículos fibrosos haciendo reaccionar directamente cloruros de ácido con polioles que contienen estructuras de anillo análogas a la sacarosa.

- 35 Por ejemplo, 200 gramos de cloruro de palmitoilo (núm. CAS 112-67-4) se mezclaron con 50 gramos de sacarosa y se mezclaron a temperatura ambiente. Después de mezclar, la mezcla se llevó a 37,78 °C (100 °F) y se mantuvo a esa temperatura durante la noche (presión ambiente). El material resultante se lavó con acetona y agua desionizada para eliminar cualquier material no reaccionado o hidrófilo. El análisis del material restante usando C-13 RMN mostró que se había realizado una cantidad significativa de éster de sacarosa hidrófobo.

Aunque se ha demostrado (por BT3 y otros) que la adición de cloruros de ácidos grasos a materiales celulósicos podría impartir propiedades hidrófobas, la propia reacción es indeseable en el sitio ya que el subproducto liberado, el HCl

gaseoso, crea una serie de problemas que incluyen la corrosión de los materiales circundantes y es peligroso para los trabajadores y el medio ambiente circundante. Un problema adicional creado por las producciones de ácido clorhídrico es que a medida que se forma más, es decir, se hacen reaccionar más sitios poliol, más débil se vuelve la composición fibrosa. El cloruro de palmitoilo se hizo reaccionar en cantidades crecientes con materiales de celulosa y algodón y a medida que aumentaba la hidrofobicidad, la resistencia del artículo disminuía.

5

La reacción anterior se repitió varias veces usando 200 gramos de cloruro de R-CO que se hizo reaccionar con 50 gramos de cada uno de otros polioles similares, incluyendo almidón de maíz, xilano de abedul, carboximetilcelulosa, glucosa y hemicelulosas extraídas.

Ejemplo 17. Prueba de pelado

10 El ensayo de pelado utiliza una rueda entre las dos mordazas del medidor de tracción para medir la fuerza necesaria para pelar la cinta de la superficie de los papeles como un ángulo reproducible (ASTM D1876; por ejemplo, medidor de pelado modular de la serie 100, TestResources, Shakopee, MN).

Para este trabajo, se usó papel kraft blanqueado con Gurley alto (600 segundos) de papel Turner Falls (Turner's Falls, MA). Esta hoja de 22,68 kg (50 libras) representa una hoja bastante ajustada, pero bastante absorbente.

15 Cuando el papel de 22,68 kg (50 libras) se revistió con 15 % de almidón Ethylex como control, la fuerza media (sobre 5 muestras) que se necesitó fue de 9,82 kg/cm (0,55 libras/pulgada). Cuando se trató con el mismo recubrimiento pero con SEFOSE® Sustituido por 25 % del almidón Ethylex (de modo que el 25 % de captación es SEFOSE®, el 75 % sigue siendo Ethylex) la fuerza media disminuyó a 14,46 kg/cm (0,081 libras/pulgada). Con una sustitución del 50 % de SEFOSE® por el Ethylex, la fuerza necesaria disminuyó a menos de 0,53 kg/cm (0,03 libras por pulgada).

20 La preparación de este papel está de acuerdo con el método 404 de la norma TAPPI para determinar la resistencia a la tracción de los papeles.

Finalmente, se usó el mismo papel con S-370 a una velocidad de carga de 340,19 kg/tonelada (750 libras por tonelada), que llena eficazmente todos los poros en la lámina creando una barrera física completa. Esto pasa de hecho un kit TAPPI 12 sobre el plano. Este breve experimento muestra que es posible obtener resistencia a la grasa usando variedades de SFAE saturados.

25

Otros usos

Se encontró que los vasos de papel base se trataron fuertemente con colofonia para aumentar la resistencia al agua. Sin embargo, se encontró que el Gurley en esta tabla era de 50 segundos, lo que indica una tabla bastante porosa. Este material es repulpable y el vapor penetra rápidamente para ablandarlo. Se aplicó SEFOSE® puro a esta tabla y se secó en un horno a 100 °C durante la noche. El material resultante tenía un tacto similar al plástico y era completamente impermeable. En masa, era 50 % (p/p) de celulosa/50 % (p/p) de SEFOSE®. El Gurley fue demasiado alto para medirlo. Sumergir una muestra en agua durante 7 días no ablandó significativamente el material, sin embargo, a partir de los datos del invernadero parece que se biodegrada en aproximadamente 150 días. Las cintas y colas comunes no se pegarían a este material compuesto.

30

35 Se han llevado a cabo experimentos con SFAE saturado y zeína, ya que se ha demostrado que la zeína imparte resistencia a la grasa al papel. Se generaron dispersiones acuosas estables de zeína (hasta el 25 % en agua) a las que se añadió SFAE saturado del 2 al 5 %. Las observaciones demostraron que el SFAE saturado "bloquea" la zeína en papel al impartir resistencia al agua (además de resistencia a la grasa) a la formulación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un material basado en celulosa unido a éster de ácido graso de sacárido (SFAE), en donde dicho material basado en celulosa unido a SFAE es una película o papel, dicho SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer que el material basado en celulosa unido muestre un ángulo de contacto con el agua igual o mayor de 90°, en donde dicho ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de cualquier hidrófobo secundario, en donde dicho ángulo de contacto con el agua se determina mediante un tensiómetro óptico, y en donde dicho SFAE está presente en una concentración de al menos 0,025 % (p/p) de una cantidad total de fibra de celulosa presente en dicha película o papel.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde el éster de ácido graso de sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende de 6 a 30 carbonos, y en donde dicho sacárido es un disacárido seleccionado del grupo que consiste en rafinosa, maltodextrosa, un disacárido que comprende galactosa, sacarosa, un disacárido que comprende glucosa, un disacárido que comprende fructosa, maltosa, lactosa, un disacárido que comprende manosa, un disacárido que comprende eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de los mismos; preferiblemente, el grupo alifático se obtiene de una fuente natural; más preferiblemente, la fuente natural es una semilla oleaginosa, y en donde dicho SFAE es un sojato de sacarosa, en donde las cadenas de ácido graso se seleccionan del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y combinaciones de los mismos.
3. La composición según la reivindicación 1, en donde el éster de ácido graso de sacárido es un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octaéster o una mezcla de los mismos, y opcionalmente, en donde dicha composición comprende uno o más ésteres de ácido graso de sacárido que están saturados o tienen combinaciones de ácidos grasos saturados e insaturados y que comprende además un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) (PvOH), poli(ácido láctico), arcilla, talco, almidón, glioxilo, prolamina y combinaciones de los mismos.
4. La composición según la reivindicación 1, en donde la película o papel está en forma de una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una tapa, una bolsa para almacenamiento de alimentos, tela o película de bloqueo/barrera de malas hierbas, película de acolchado, macetas para plantas, perlas de envasado, envoltorio de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, chubasqueros, papel OGR, una bolsa de la compra, una bolsa de envío, material aislante, membrana, tabla de beicon, pañales, una bolsa de té, un recipiente para té o café, una bolsa de compostaje, papel antiadherente, utensilio para comer, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basuras, un instrumento de manipulación de alimentos, una fibra de tela, un utensilio de almacenamiento y transporte de agua, un instrumento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla exterior para bienes electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina, tapicería, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, ropa, dispositivo médico, anticonceptivo, envase farmacéutico, equipo de acampada, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos, y en donde dicha composición es biodegradable y/o compostable.
5. La composición según la reivindicación 1, que comprende celulosa microfibrilada (MFC) que contiene pulpa o un recubrimiento de MFC.
6. La composición según la reivindicación 5, en donde el material basado en celulosa muestra un valor de prueba TAPPI T 559 KIT de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 12 y, opcionalmente, el material basado en celulosa comprende además un compuesto del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) (PvOH), poli(ácido láctico) (PLA), arcilla, talco, glioxilo, prolamina y combinaciones de los mismos.
7. La composición según la reivindicación 1, en donde la composición es un material esponjoso hidrófobo que comprende un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) y pulpa de celulosa.
8. La composición según la reivindicación 1, que comprende además PvOH y opcionalmente, un agente de reticulación; preferiblemente el éster de ácido graso de sacárido es un éster de ácido graso de sacarosa y el agente de reticulación es un dialdehído; más preferiblemente el dialdehído es glioxal, en donde la composición es adecuada como una composición de encolado.
9. El uso de una formulación en emulsión en la preparación de una composición según la reivindicación 1, en donde la formulación en emulsión comprende un éster de ácido graso de sacárido y un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en agua, tampones, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono, diglicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos, en donde el éster de ácido graso de sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende de 8 a 30 carbonos.
10. El uso según la reivindicación 9, en donde el éster de sacárido es un mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octaéster o una mezcla de los mismos.

11. El uso de una composición de transporte que comprende la emulsión según se define en la reivindicación 9 o 10 en la preparación de una composición según la reivindicación 1, en donde la composición de transporte comprende además un agente seleccionado de agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, compuestos aromáticos (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilceteno (AKD), alabastro, ácido algánico, alumbre, albarina, colas, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de cloro, arcillas, dolomita, pentaacetato de dietilentriamina, EDTA, enzimas, ácido sulfúrico de formamida, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, lechada de cal, lechada de magnesio, poli(alcohol vinílico) (PvOH), SFAE, colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato sódico, carbonato sódico, titanía, tensioactivos, almidones, almidones modificados, resinas hidrocarbonadas, polímeros, ceras, polisacáridos, proteínas y combinaciones de los mismos.

12. El uso según la reivindicación 11, en donde el agente es un derivado de ácido alcanoico que tiene la fórmula (II) o (III):



en donde R es un radical hidrocarbonado alifático de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 50 átomos de carbono, y en donde X y X₁ son independientemente Cl, Br, R-CO-O-R u O(CO)OR; preferiblemente cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III), X o X₁ es igual o es diferente.

13. Un método para derivatizar de forma ajustable un material basado en celulosa para resistencia hidrófoba y/o lipófoba que comprende:

a) poner en contacto el material basado en celulosa con un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) y

b) exponer el material basado en celulosa puesto en contacto con calor, radiación, un catalizador o combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para unir el éster de ácido graso de sacárido al material basado en celulosa, en donde dicho material basado en celulosa unido a SFAE es una película o papel, en donde dicho SFAE está presente a una concentración suficiente para hacer que el material basado en celulosa unido muestre un ángulo de contacto con agua igual o mayor de 90°, en donde el ángulo de contacto con agua se determina mediante un tensiómetro óptico, en donde el SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de una cantidad total de fibra de celulosa presente en dicho material basado en celulosa unido a SFAE; y en donde el método comprende opcionalmente además eliminar el exceso de éster de ácido graso de sacárido.

14. El método según la reivindicación 13, en donde la película o papel es una forma de un producto seleccionado del grupo que consiste en una tabla de beicon, material aislante, pulpa de papel, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una bolsa de compostaje, una bolsa para almacenamiento de alimentos, papel antiadherente, una bolsa de envío, tela o película de bloqueo/barrera de malas hierbas, película de acolchado, macetas para plantas, perlas de envasado, envoltorio de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, chubasqueros, papel OGR, una bolsa de la compra, pañales, membranas, utensilio para comer, una bolsa de té, un recipiente para café o té, recipiente para contener bebidas calientes o frías, taza, plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, una botella para almacenamiento de líquido no carbonatado, una tapa, película para envolver alimentos, un recipiente de eliminación de basuras, un instrumento de manipulación de alimentos, una fibra de tela, un instrumento de almacenamiento y transporte de agua, un instrumento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa o pantalla externa para bienes electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina, tapicería, tela, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, ropa, dispositivo médico, envase farmacéutico, anticonceptivo, equipo de acampada, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos y opcionalmente, en donde el material basado en celulosa comprende celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanofibrilada o nanocristales de celulosa.

15. Un producto resultante del proceso según la reivindicación 14, en donde dicho producto es biodegradable y/o compostable.

16. Un método para producir una composición según la reivindicación 3, en donde la composición comprende poli(alcohol vinílico), en donde el método comprende:

a) mezclar un éster de ácido graso de sacárido (SFAE), poli(alcohol vinílico) y, opcionalmente, un agente de reticulación, en donde los ácidos grasos están saturados o comprenden enlaces saturados e insaturados;

b) calentar la mezcla; y

c) recubrir la mezcla calentada sobre la superficie de un material sólido basado en celulosa, en donde el material recubierto resultante es hidrófobo; y

en donde el SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de la fibra total presente, y el SFAE está presente a un peso de recubrimiento de al menos 0,1 g/m² sobre una superficie del material basado en

celulosa.

- 5 17. El método según la reivindicación 16, en donde el SFAE es un éster mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octasustituido y/o en donde el sacárido es un disacárido seleccionado del grupo que consiste en rafinosa, maltodextrosa, un disacárido que comprende galactosa, sacarosa, un disacárido que comprende glucosa, un disacárido que comprende fructosa, maltosa, lactosa, un disacárido que comprende manosa, un disacárido que comprende eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de los mismos.
18. El método según la reivindicación 16, en donde el disacárido es sacarosa.
- 10 19. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 y 16, en donde cuando el material basado en celulosa es una disolución que contiene fibra de celulosa, el SFAE está presente a una concentración de al menos el 0,025 % (p/p) de la fibra total presente.

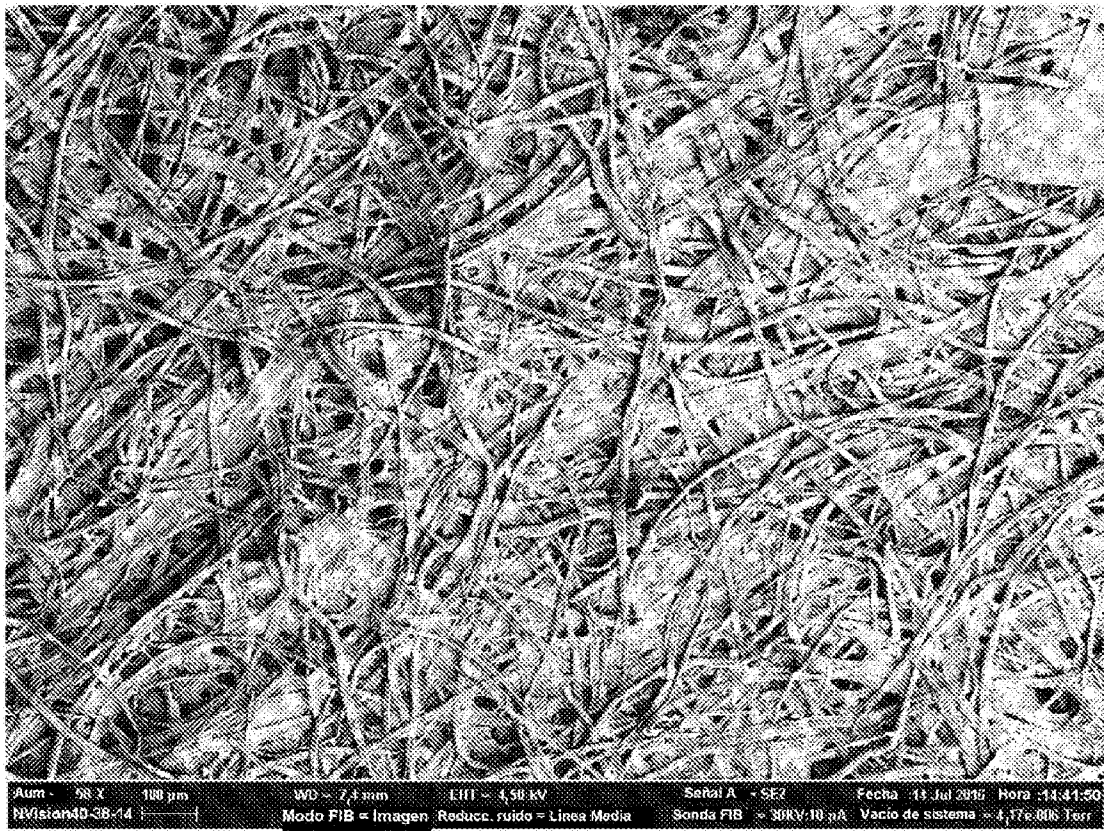


FIG. 1

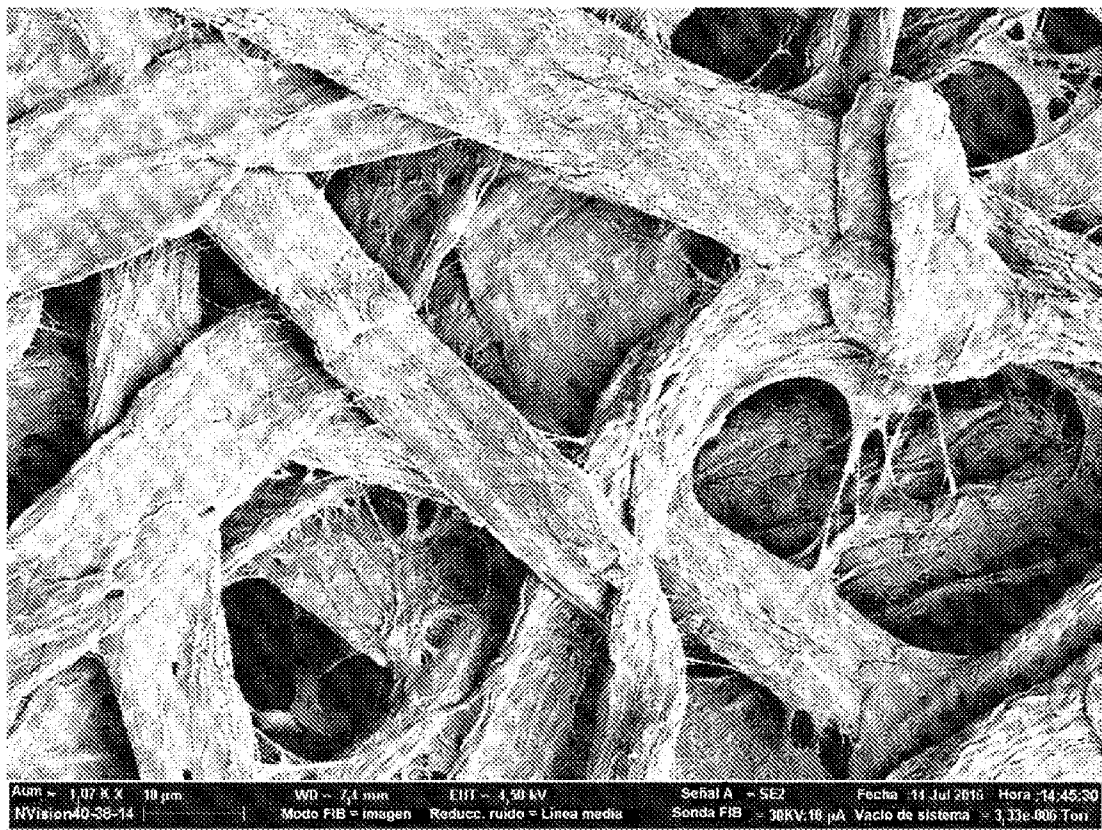


FIG. 2

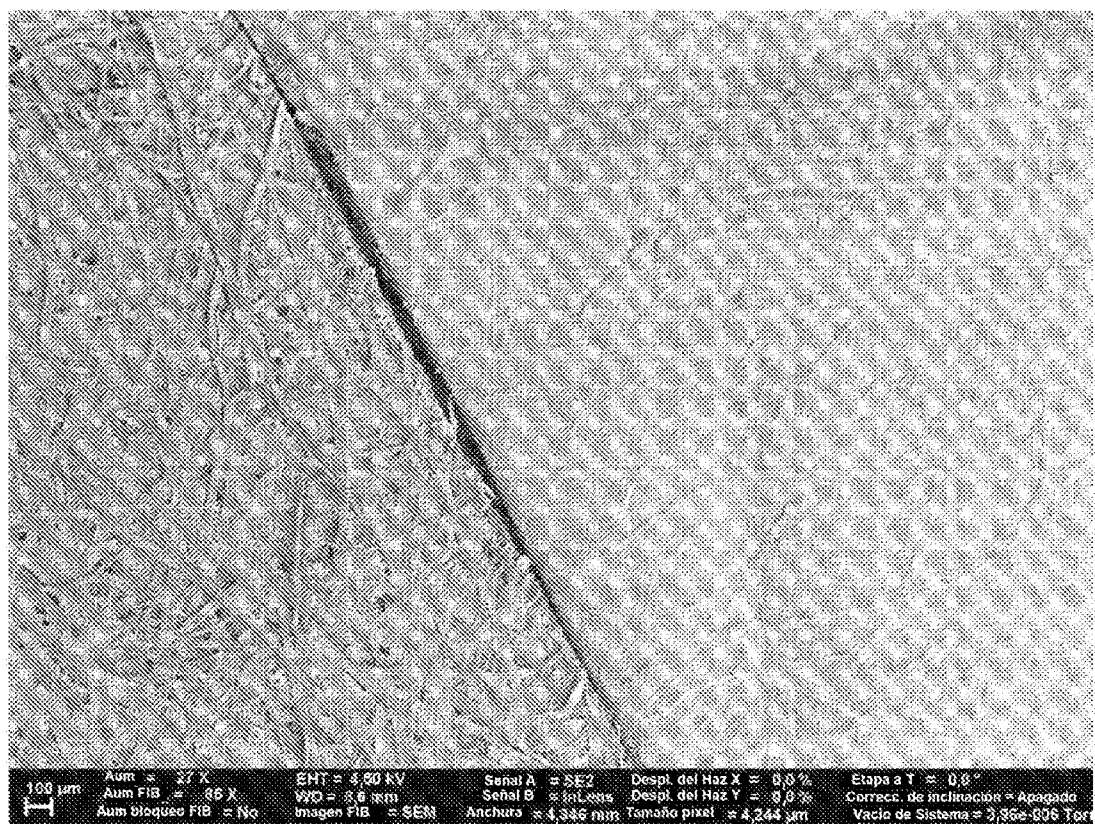


FIG. 3

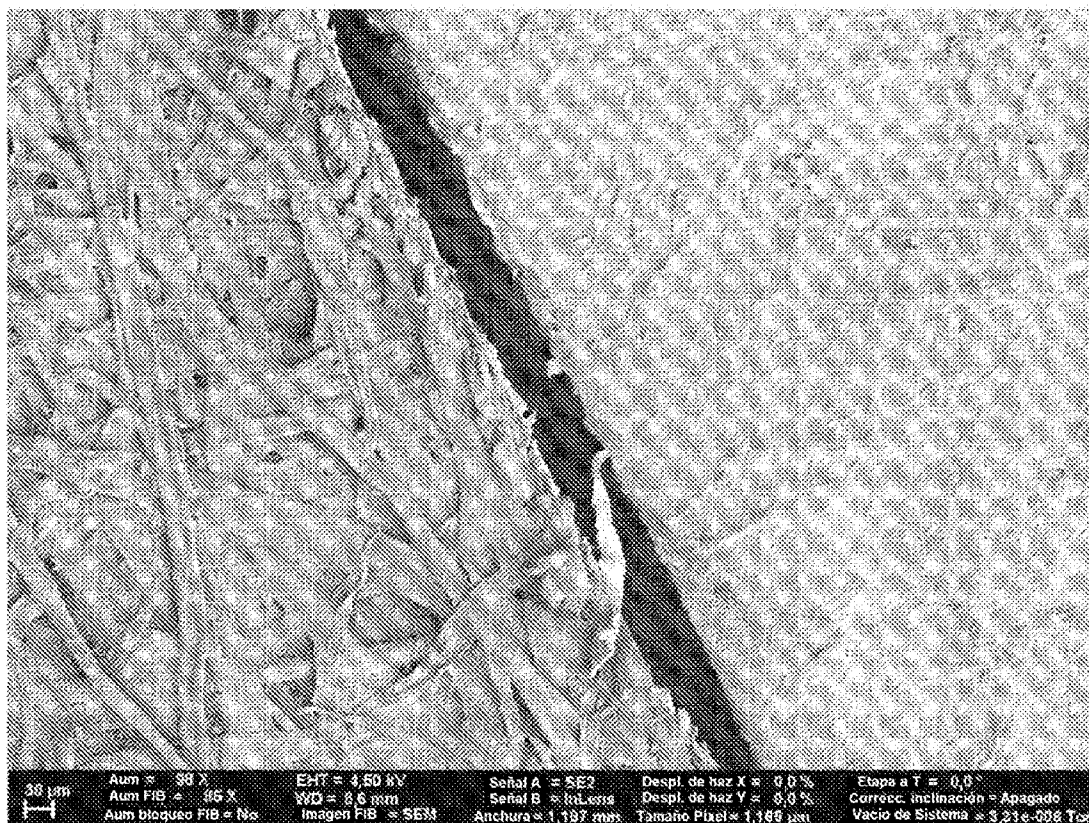


FIG. 4

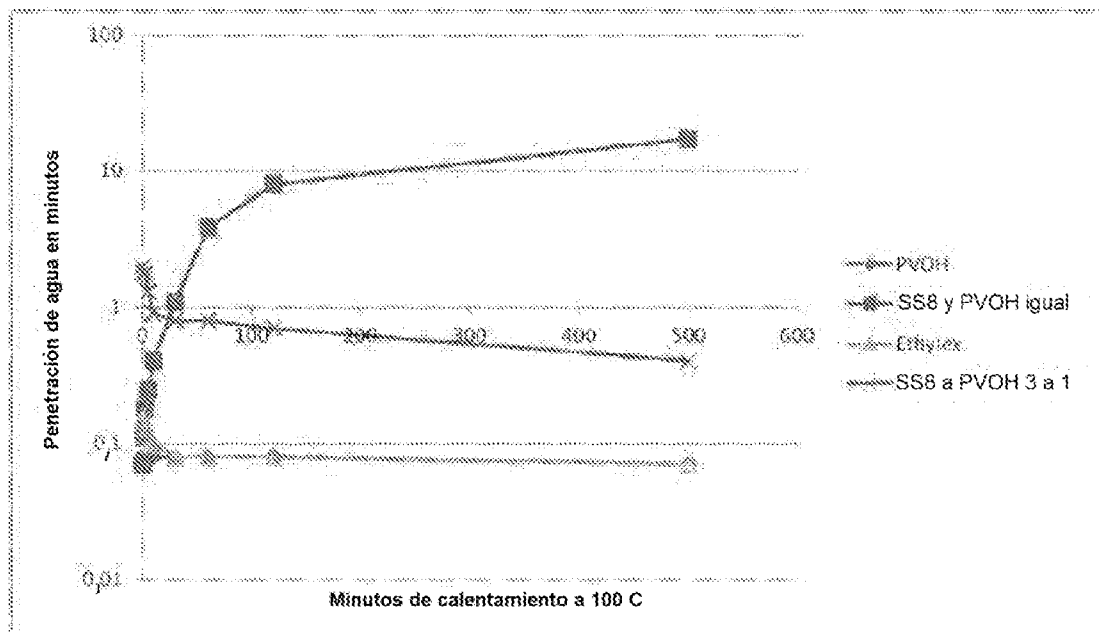


FIG. 5