

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7565293号
(P7565293)

(45)発行日 令和6年10月10日(2024.10.10)

(24)登録日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(51)国際特許分類		F I	
C O 9 D	201/00 (2006.01)	C O 9 D	201/00
C O 9 D	7/63 (2018.01)	C O 9 D	7/63
C O 9 D	103/00 (2006.01)	C O 9 D	103/00
C O 9 D	189/00 (2006.01)	C O 9 D	189/00
C O 9 D	129/04 (2006.01)	C O 9 D	129/04
請求項の数 20 (全41頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-552934(P2021-552934)	(73)特許権者	521105950
(86)(22)出願日	令和2年3月6日(2020.3.6)		グリーンテック・グローバル・プライベ
(65)公表番号	特表2022-524506(P2022-524506		ート・リミテッド
	A)		GREENTECH GLOBAL PT
(43)公表日	令和4年5月6日(2022.5.6)		E, LTD.
(86)国際出願番号	PCT/IB2020/051981		シンガポール共和国, シンガポール 0
(87)国際公開番号	WO2020/178798		4 8 6 1 6, ラッフルズ・プレイス 9
(87)国際公開日	令和2年9月10日(2020.9.10)		, リバブリック・プラザ 1, # 0 6 -
審査請求日	令和5年3月6日(2023.3.6)		0 0
(31)優先権主張番号	62/814,361	(74)代理人	100099623
(32)優先日	平成31年3月6日(2019.3.6)		弁理士 奥山 尚一
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100125380
			弁理士 中村 綾子
		(74)代理人	100142996
			弁理士 森本 聡二
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ハロゲン化アシルのための液体分散体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン化アシルと、
少なくとも2つの疎水性基を含有する糖脂肪酸エステル（S F A E）とを含む液体分散体。

【請求項2】

前記S F A Eが、ジー、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、またはヘプタエステルである、請求項1に記載の液体分散体。

【請求項3】

前記S F A Eが、少なくともペンタエステルである、請求項2に記載の液体分散体。

【請求項4】

前記S F A Eを構成する脂肪酸が、約10～約30個の炭素原子を有する、請求項1に記載の液体分散体。

【請求項5】

前記ハロゲン化アシルが、以下の式（I I）または以下の式（I I I）：

R - C O - X 式（I I）、
X - C O - R - C O - X₁ 式（I I I）
により表され、

式（I I）および式（I I I）中で、Rは、6～50個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖、または環式の脂肪族炭化水素基であり、Xは、C lまたはB rであり、X₁は、R -

C O - O - R または O (C O) O R である、請求項 1 に記載の液体分散体。

【請求項 6】

前記 S F A E が、飽和脂肪酸部分、不飽和脂肪酸部分、またはそれらの組合せを含む、請求項 5 に記載の液体分散体。

【請求項 7】

前記ハロゲン化アシルが、塩化アシルである、請求項 5 に記載の液体分散体。

【請求項 8】

結合剤をさらに含む、請求項 1 に記載の液体分散体。

【請求項 9】

前記結合剤が、デンプン、加工デンプン、タンパク質、ポリマー、ポリマー乳濁液、ラテックス、ポリビニルアルコール (P v O H) 、およびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 8 に記載の液体分散体。

【請求項 10】

グリオキサール、グリオキサール化樹脂、炭酸カルシウム、ジルコニウム塩、ステアリン酸カルシウム、レシチンオレエート、ポリエチレン乳濁液、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ポリマー、アルギネート、ポリアクリレートガム、ポリアクリレート、殺微生物剤、油系消泡剤、シリコン系消泡剤、スチルベン、直接染料、酸性染料、およびそれらの組合せからなる群から選択される 1 種または複数の添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の液体分散体。

【請求項 11】

疎水性および／または疎油性耐性のために、セルロース系材料を調節可能に誘導体化する方法であって、

ハロゲン化アシルと、

少なくとも 2 つの疎水性基を含有する糖脂肪酸エステル (S F A E) と

を含む液体分散体を、

セルロース系材料に接触させるステップと、

前記接触させたセルロース系材料を、熱、放射線、触媒またはそれらの組合せに、ハロゲン化アシルと前記セルロース系材料に含まれる利用可能なヒドロキシル基とが反応するのに十分な時間にわたって、曝露するステップと

を含む、方法。

【請求項 12】

前記 S F A E が、ジ-、トリ-、テトラ-、ペンター、ヘキサー、またはヘプターエステルである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 S F A E が、少なくともペンターエステルである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 S F A E が、飽和脂肪酸部分、不飽和脂肪酸部分、またはそれらの組合せを含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

得られるセルロース含有材料が、紙、ベーコン用板紙、パルプ、絶縁材料、製紙用パルプ、食品貯蔵用カートン、剥離紙、堆肥バッグ、食品貯蔵用袋、剥離紙、輸送用袋、防草ブロック／バリア布またはフィルム、マルチングフィルム、植木鉢、充填用ビーズ、バブルラップ、油吸収材、ラミネート、覆い、ギフトカード、クレジットカード、手袋、レインコート、O G R 紙、買い物袋、おむつ、膜、食器、ティーバッグ、コーヒーまたはティー用容器、ホットまたはコールド飲料を保持するための容器、カップ、プレート、炭酸入り液体貯蔵用ビン、炭酸の入っていない液体貯蔵用ビン、蓋、食品ラップ用フィルム、広範囲の耐候性物品、生ごみ処理容器、食品取扱用具、ファブリック繊維、水の貯蔵および運搬用具、アルコールまたは非アルコール性飲料の貯蔵および運搬用具、電子製品用の外部ケーシングまたはスクリーン、家具の内部または外部構成品、カーテン、室内装飾用品、布、フィルム、箱、シート、トレイ、パイプ、水管、衣類、医療用装置、医薬品包装

10

20

30

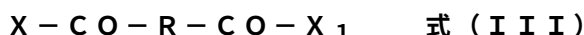
40

50

、避妊用具、キャンプ用品、成形されたセルロース系材料、およびそれらの組合せからなる群から選択される製品である、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記ハロゲン化アシルが、以下の式 (I I) または以下の式 (I I I) :



により表され、

式 (I I) および式 (I I I) 中で、Rは、6～50個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖、または環式の脂肪族炭化水素基であり、Xは、ClまたはBrであり、X₁は、R-CO-O-RまたはO(CO)ORである、請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 7】

前記液体分散体が、1種または複数の結合剤、添加剤またはそれらの組合せを含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記結合剤が、デンプン、加工デンプン、タンパク質、ポリマー、ポリマー乳濁液、ラテックス、ポリビニルアルコール (PvOH)、およびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記添加剤が、カルボキシメチルセルロース (CMC)、乳タンパク質、小麦グルテン、ゼラチン、プロラミン、ダイズタンパク質分離物、炭酸カルシウム、アセチル化多糖、アルギネート、カラギナン、キトサン、イヌリン、長鎖脂肪酸、ワックス、寒天、アルギネート、グリセロール、ガム、レシチン、ポロキサマー、モノグリセロール、ジグリセロール、リン酸モノナトリウム、モノステアレート、プロピレングリコール、洗浄剤、セチルアルコール、およびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 7 に記載の方法。

20

【請求項 2 0】

請求項 1 1 に記載の方法から得られる製品であって、生分解性および／または堆肥化可能である、製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本開示は、コーティング分散体、分散体を利用してコーティングされたセルロース系材料を作製する方法、および本方法により調製されたセルロース系材料に関する。

【背景技術】

【0002】

世界のパルプ生産の10パーセントは、セルロース誘導体に転換される。しかし、脂肪族C2～C4カルボン酸のセルロースエステルおよび混合エステルのみが、産業上、特にコーティング、フィルム、テキスタイル、およびたばこフィルターの産業において重大な程度まで使用される。そのような低級エステルは、一般に、対応するカルボン酸およびそれらの無水物から合成される。

40

【0003】

脂肪セルロースエステルの調製は、より低級の一連のものより強力な方法を必要とする。それらは、一般に、サイジング試薬としての脂肪酸塩化物から調製される。この強力な試薬は、エステル化反応の副生成物として活発な塩酸を生成する。セルロース酸性分解を制限するために、ピリジンおよび／またはトリエチルアミンが使用され、形成された場合にHClを中和した（例えば、「ピリジン法」）。ピリジン法による材料の処理において、たとえエステル化でない場合でさえ、それらの相当な弱化または破壊をもたらされる場合があることが見出された。したがって、脂肪酸誘導体の補助を伴うエステル化により、固体材料を疎水性にする原理が長期にわたり公知であるが、1930年以来、この主題に関して様々な研究企画が実行されたにもかかわらず、この原理に基づいた実践的な開発

50

は、産業規模でいまだ可能ではない。

【0004】

脂肪酸ハロゲン化物は一般に水不溶性であるため、水と強く反応しうることを含めて、それらは典型的に有機溶液の形態で使用され、水性の製紙環境においてそれらを取り扱うことを困難にしている。セルロースの脂肪酸エステルは、 LiCl/DMAc イオン性液体中の溶液などの均質媒体中で合成されうる。セルロースのアシル化のためのいくつかの方法が提案されており、様々な界面活性剤の使用を含み、異なる試薬が不均質および均質の媒体の両方において使用されてきた。界面活性剤、すなわち、典型的に油溶性炭化水素鎖および水溶性極性基の両方を含有する材料は、抗サイジング効果を示す傾向があるため、すなわち、それらは耐水性を低減するため、一般に、紙サイズ分散体用の分散剤として使用されない。

10

【0005】

従来の界面活性剤は、一般に、1つの親水性基および1つの疎水性基を有する。最近では、少なくとも2つの疎水性基および少なくとも2つの親水性基を有する界面活性剤の種類が導入された。これらは、従来の界面活性剤と比較すると、予想外に効果的であることが見いだされた。これらは、文献中で「ジェミニ型界面活性剤」として公知である（例えば、米国特許第5643864号、第5710121号、第5789371号、第5811384号および第5863886号を参照のこと、ジェミニ型界面活性剤のさらなる例は、国際公開第95/19955号、同第98/15345号、同第98/15346号、同第98/23365号、同第98/37062号および同第98/45308号に開示され、全体としてここに引用することにより本明細書の記載の一部をなすものとする）。

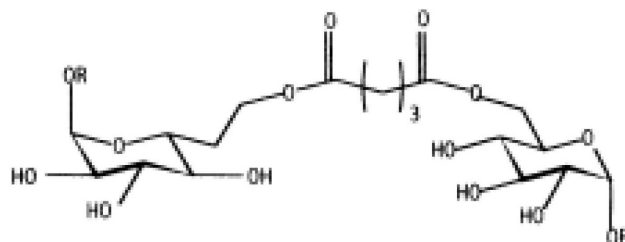
20

【0006】

ジェミニ型は、他と異なる例外的な構造的特徴を有することができ、その1つを構造1に例示する。

【0007】

【化1】



30

【式中、Rは脂肪酸部分である】。

【0008】

すべてのジェミニ型は、少なくとも2つの疎水性鎖および2つのイオン性基または極性基を保有し、スペーサーの性質における多くの変形が存在する。

【0009】

糖脂肪酸エステル (SFAE) は、例えば、親水性基としてのスクロースおよび親油性基としての脂肪酸を有する両親媒性物質である。スクロースは8個のヒドロキシル基を含有するため、スクロースのモノ脂肪酸エステルからオクター脂肪酸エステルの範囲の化合物が生成されうる。ジェミニ型界面活性剤のように、SFAEは、それらが及ぶ広範囲の親水性-親油性バランス (HLB) に関して顕著である。さらに、SFAEはジェミニ型界面活性剤としては分類されないが、それらの多くは、上に定義した構造的要件を満たす（例えば、グルコース+フルクトースおよびジー置換度からヘプター置換度 [DS]）。

40

【0010】

一部のジェミニ型界面活性剤は生分解性でありうるが、SFAEは、周知の乳化および可溶化の挙動を伴う天然および生分解性の賦形剤であり、それらは、ハロゲン化アシルサイジング剤に対する分散剤として作用することを含めて、化石燃料をベースとするジェミ

50

ニ型界面活性剤の持続可能な代替物として有用でありえて、独立した耐水性／耐グリース性および紙の強度を同時に提供しながら、そのようなサイジング剤とともに使用された場合、とりわけ、耐水性を低減することがない。さらに、本明細書に開示されるそのような分散体は、HCL発生をクエンチする手段を提供する。

【発明の概要】

【0011】

本開示は、セルロース系材料を処理する方法に関し、セルロース系成分の生分解性／リサイクル性を維持しながら、疎水性および／または疎油性の増加を提供する組成物を用いてセルロース系材料を処理することを含む。開示される方法は、ハロゲン化アシルとセルロース系材料のヒドロキシル基との反応、および糖脂肪酸エステル（SFAE）のセルロース系材料への結合に影響を及ぼす液体分散体の適用を提供し、その反応および結合は、前記成分と反応しかつ結合するために別の有機担体、塩基、VOCまたは触媒の使用を必要としない。反応／結合は、セルロース繊維または予備形成された材料に適用されうる。

10

【0012】

実施形態において、ハロゲン化アシル、および少なくとも2つの疎水性基を含有する糖脂肪酸エステル（SFAE）を含む液体分散体が開示される。

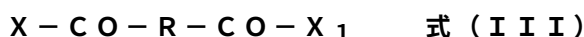
【0013】

一態様において、SFAEは、ジー、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、またはヘプタエステルである。関連した態様において、SFAEは、少なくともペンタエステルである。別の関連した態様において、SFAEを構成する脂肪酸は、約10～約30個の炭素原子を有する。

20

【0014】

別の態様では、ハロゲン化アシルは、式：



〔式中、Rは、6～50個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖、または環式の脂肪族炭化水素基であり、Xは、ClまたはBrであり、X₁は、R-CO-O-RまたはO(CO)ORである〕

のものである。

【0015】

一態様において、SFAEは、飽和脂肪酸部分、不飽和脂肪酸部分、またはそれらの組合せを含む。

30

【0016】

別の態様では、ハロゲン化アシルは塩化アシルである。

【0017】

一態様において、液体分散体は、結合剤をさらに含む。関連した態様において、結合剤としては、デンプン、加工デンプン、タンパク質、ポリマー、ポリマー乳濁液、ラテックス、ポリビニルアルコール（PVOH）、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0018】

別の態様では、液体分散体は、グリオキサール、グリオキサール化樹脂、炭酸カルシウム、ジルコニウム塩、ステアリン酸カルシウム、レシチンオレエート、ポリエチレン乳濁液、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ポリマー、アルギネート、ポリアクリレートガム、ポリアクリレート、殺微生物剤、油系消泡剤、シリコン系消泡剤、スチルベン、直接染料、酸性染料、およびそれらの組合せを含む1種または複数の添加剤をさらに含有する。

40

【0019】

実施形態において、疎水性および／または疎油性耐性のために、セルロース系材料を調節可能に誘導体化する方法であって、

(i) ハロゲン化アシルと、

(ii) 少なくとも2つの疎水性基を含有する糖脂肪酸エステル（SFAE）と

50

を含む液体分散体をセルロース系材料に接触させるステップと、

接触させたセルロース系材料を、熱、放射線、触媒またはそれらの組合せに、ハロゲン化アシルとセルロース系材料に含まれる利用可能な (available) ヒドロキシル基とが反応するのに十分な時間にわたり、曝露するステップと

を含む方法が開示される。

【0020】

一態様において、S F A E は、ジー、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、またはヘプタエステルである。関連した態様において、S F A E は、少なくともペンタエステルである。別の関連した態様において、S F A E は、飽和脂肪酸部分、不飽和脂肪酸部分、またはそれらの組合せを含む。

【0021】

別の態様では、得られるセルロース含有材料は、紙、ベーコン用板紙、パルプ、絶縁材料、製紙用パルプ、食品貯蔵用カートン、剥離紙、堆肥バッグ、食品貯蔵用袋、剥離紙、輸送用袋、ラベル、防草ブロック／バリア布またはフィルム、マルチングフィルム、植木鉢、充填用ビーズ、バブルラップ、油吸収材、ラミネート、覆い、ギフトカード、クレジットカード、手袋、レインコート、O G R 紙、買い物袋、おむつ、膜、食器、ティーバッグ、コーヒーまたはティー用容器、ホットまたはコールド飲料を保持するための容器、カップ、プレート、炭酸入り液体貯蔵用ビン、炭酸の入っていない液体貯蔵用ビン、蓋、食品ラップ用フィルム、生ごみ処理容器、食品取扱用具、ファブリック繊維、水の貯蔵および運搬用具、アルコールまたは非アルコール性飲料の貯蔵および運搬用具、電子製品用の外部ケーシングまたはスクリーン、家具の内部または外部構成品、カーテン、室内装飾用品、布、フィルム、箱、シート、トレイ、パイプ、水管、衣類、広範囲の耐候性物品、医療用装置、医薬品包装、避妊用具、キャンプ用品、成形されたセルロース系材料、およびそれらの組合せを含む製品である。

【0022】

一態様において、ハロゲン化アシルは、式：

$R-CO-X$ 式 (I I)、

$X-CO-R-CO-X_1$ 式 (I I I)

【式中、R は、6 ～ 50 個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖、または環式の脂肪族炭化水素基であり、X は、Cl または Br であり、 X_1 は、 $R-CO-O-R$ または $O(CO)OR$ である】
のものである。

【0023】

別の態様では、液体分散体は、1 種または複数の結合剤、添加剤またはそれらの組合せを含む。関連した態様において、結合剤としては、デンプン、加工デンプン、タンパク質、ポリマー、ポリマー乳濁液、ラテックス、ポリビニルアルコール (P v O H)、およびそれらの組合せが挙げられる。別の関連した態様において、添加剤としては、カルボキシメチルセルロース (C M C)、乳タンパク質、小麦グルテン、ゼラチン、プロラミン、ダイズタンパク質分離物、炭酸カルシウム、アセチル化多糖、アルギネート、カラギナン、キトサン、イヌリン、長鎖脂肪酸、ワックス、寒天、アルギネート、グリセロール、ガム、レシチン、ポロキサマー、モノグリセロール、ジグリセロール、リン酸モノナトリウム、モノステアレート、プロピレングリコール、洗浄剤、セチルアルコール、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0024】

実施形態において、本明細書に記載される方法から得られる製品であって、生分解性および／または堆肥化可能 (compostable) である、製品が開示される。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】未処理の中空隙率 W h a t m a n 濾紙の走査電子顕微鏡写真 (S E M) (倍率 58 倍) を示す図である。

【図2】未処理の中空隙率Whatman濾紙のSEM（倍率1070倍）を示す図である。

【図3】リサイクルパルプから作製された紙をマイクロフィブリル化セルロース（MFC）でコーティングする前（左側）およびコーティングした後（右側）のSEM（倍率27倍）を突き合わせて比較した図である。

【図4】リサイクルパルプから作製された紙をMFCでコーティングする前（左側）およびコーティングした後（右側）のSEM（倍率98倍）を突き合わせて比較した図である。

【図5】ポリビニルアルコール（PvOH）、◇；SEFOSE（登録商標）+PvOH、1：1（v/v）、□；Ethylex（デンプン）、△；SEFOSE（登録商標）+PvOH、3：1（v/v）、×という様々なコーティング配合物で処理した紙における水の浸透を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0026】

本組成物、方法、および方法論を記載する前に、本開示は、記載された特定の組成物、方法および実験条件が変わりうるので、そのような組成物、方法、および条件に限定されないことを理解すべきである。本発明の範囲は、特許請求の範囲にのみ限定されるので、本明細書で用いられる用語論は、特定の実施形態を記載する目的に過ぎず、限定することを意図したものではないことも理解されるべきである。

【0027】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられるように、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈上からそうでないことがはっきりしていない限り、複数の指示の指示内容を含む。したがって、例えば、「糖脂肪酸エステル」への言及には、本開示などを読むと当業者に明らかになる本明細書に記載されるタイプの1種または複数の糖脂肪酸エステルおよび／または組成物が含まれる。

20

【0028】

別段の定義がない限り、本明細書で用いられるすべての科学技術用語は、本開示が属する技術分野の当業者が通常理解しているのと同じ意味を有する。修正および変形形態が、本開示の趣旨および範囲内に包含されることが理解されるように、本明細書に記載されるものと同様または同等ないずれの方法および材料も、本開示の実施または試験において使用することができる。

30

【0029】

本明細書で用いられるように、「約」、「およそ」、「実質的に」、および「大幅に」は、当業者であれば理解し、それらが用いられている文脈に応じてある程度変わる。用語が用いられている文脈を考慮して、当業者に明瞭でない用語の使用がある場合、「約」および「およそ」は、特定の用語のプラスまたはマイナス<10%を意味し、「実質的に」および「大幅に」は、特定の用語のプラスまたはマイナス>10%を意味する。「～を含む」および「～から本質的になる」は、当技術分野においてそれらの慣例の意味を有する。

【0030】

実施形態において、疎水性および／または疎油性耐性のために、セルロース系材料を調節可能に誘導体化する方法であって、

40

(i) ハロゲン化アシル、および

(ii) 少なくとも2つの疎水性基を含有する糖脂肪酸エステル（SFAE）

を含む液体分散体をセルロース系材料に接触させるステップと、

接触させたセルロース系材料を、熱、放射線、触媒またはそれらの組合せに、ハロゲン化アシルとセルロース系材料に含まれる利用可能なヒドロキシル基とが反応するのに十分な時間にわたり、曝露するステップとを含む、方法が開示される。

【0031】

本開示は、セルロース繊維の表面を、糖脂肪酸エステルを含む液体分散体中のハロゲン化アシルで処理することにより、セルロースのヒドロキシル基が、ハロゲン化アシルからの嵩高い有機鎖により遮蔽されるため、得られる表面が、とりわけ、強く疎水性となるこ

50

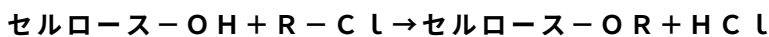
とを示す。さらに、糖脂肪酸エステルは、独立して、前記表面に対する疎水性／疎油性に影響を及ぼし、例えば、新規な紙系製品を生成しうる。脂肪酸は、例えば、細菌酵素によって一度除去されれば、そのようなものとして容易に消化される。誘導体化された表面は非常に高い耐熱性を発揮し、250℃もの温度に耐えることができ、下層のベース基材より、気体に対してより不透過性でありうる。したがって、本明細書に開示される組合せは、セルロース材料が利用されうるあらゆる実施形態において、ハロゲン化アシルを使用してセルロースの親水性表面を誘導体化するという問題に対する理想的な解決法である。

【0032】

上述のように、糖脂肪酸エステルは、構造上、ジェミニ型界面活性剤に類似しており、本明細書においてハロゲン化アシルに対する効果的な担体として役立つことが見い出された。その上、そのような糖脂肪酸エステルは、同時にセルロース表面に結合しえて、そこでエステルは調節可能に適用され、エステル化セルロースにHST／3Mキット値の範囲をもたらすことができる。

【0033】

セルロースの塩化アシルによるエステル化は、以下の式：



【式中、Rは脂肪酸基である】

により示される。

【0034】

本明細書に開示されるように、SFAE含有分散体は、エステル化反応においてHClが発生し、HClが得られる製品に損傷を与える可能性があることに関連する問題を克服するために使用されうる。

【0035】

理論に拘泥されるものではないが、CaCO₃（製紙において充填剤として一般的に使用される）などの緩衝剤および／または添加剤は、以下の反応図式：



により実証されるように、塩化アシルとセルロースの-OH基との反応により遊離されるCl⁻イオンを捕捉するために、「シンク」として役立つことができる。

ここで、生じたCaCl₂はまた、シートのストック排出を改善するように機能し、それにより抄紙機を通した製造を増加させる（すなわち、速力増加および／またはウェットエンドの制動の低減）。さらに、シンクは、典型的にハロゲン化アシルに基づくエステル化反応で形成されるHClの存在のために、処理済表面が弱化するのを防ぐ働きをすべきである。

【0036】

さらに、理論に拘泥されるものではないが、結合マトリクス中のセルロース表面の大部分は、SFAEを単独で含む、ほとんどのサイジング剤と比較して、高度に可動性の低分子量のハロゲン化アシルによりエステル化されえて、したがって、例えば、油再生製品および／または広範囲の耐候性を伴う物品における用途をより効果的にする。

【0037】

使用されるSFAEに応じて、スクロース上の利用可能な-OH基は、利用可能なハロゲン化アシルを利用することができ、したがって、有用なSFAEは少なくとも5のDSをもたなければならない。再び、理論に拘泥されるものではないが、より低いDSのSFAEはまた、糖部分の立体障害性の-OH基がハロゲン化アシルとの反応に利用できないため、界面活性剤としても有用でありうる。

【0038】

本明細書に開示される製品および方法の利点には、SFAE界面活性剤組成物が、再生可能な農業資源—糖および植物油から作製され；生分解性であり；低毒性プロファイルを有し、食品接触に適しており；紙／板紙表面の摩擦係数を高耐水性レベルでさえ低減する（すなわち、紙を、下流処理または最終用途にとってすべり過ぎるものにしない）ように調節されえて；特殊な乳化設備または乳化剤とともに使用しても、使用しなくてもよく；

10

20

30

40

50

伝統的な紙再生プログラムと適合性があり、すなわち、処理済表面が弱化するのを防ぐことを含めて、例えばポリエチレン、ポリ乳酸、またはワックスコート紙のように再生操作に悪影響を及ぼすことはないことが含まれる。

【0039】

さらに、C-イオンの除去は、ハロゲン化アシルに基づくセルロースのエステル化の使用を、産業によってより許容されるものとする。

【0040】

本明細書で用いられるように、「ハロゲン化アシル」（酸ハロゲン化物としても公知）は、ヒドロキシル基をハライド基で置き換えることによるオキソ酸に由来する化学物質を意味する。例えば、塩化ステアロイルはハロゲン化アシルである。

10

【0041】

本明細書で用いられるように、「液体分散体」は、自由に流動するが定容である媒体を含有する系を意味し、そこでは非常に小さい固体粒子が互いに分離し、流動媒体の内部表面と、分離している粒子の表面との間に新しい界面が生じる。

【0042】

本明細書で用いられるように、「バイオベースの」は、生きている（またはかつては生きていた）有機体由来の物質から意図的に作製された材料を意味する。関連した態様において、少なくとも約50%のそのような物質を含有する材料は、バイオベースとみなされる。

【0043】

本明細書で用いられるように、「結合する」はその文法上の変形を含めて、本質的に単一の塊として密着するまたは密着させることを意味する。

20

【0044】

本明細書で用いられるように、「セルロース系」は、物体（例えば、袋、シート）またはフィルムもしくはフィラメントに成形または押出することができ、そのような物体またはフィルムもしくはフィラメントを作製するのに使用することができる天然、合成または半合成材料を意味し、セルロースに構造的および機能的に似て、例えばコーティングおよび接着剤（例えば、カルボキシメチルセルロース）である。別の例では、大部分の植物における細胞壁の主成分を成す、グルコース単位から構成される複合糖質（ $C_6H_{10}O_5$ ）_nであるセルロースは、セルロース系である。

30

【0045】

本明細書で用いられるように、「コーティング重量」は、基材に塗布される材料（湿式または乾式）の重量である。それは、指定された連当たりのポンド数または1平方メートル当たりのグラム数で表す。

【0046】

本明細書で用いられるように、「堆肥化可能な」は、固体製品が土壤中に生分解可能であることを意味する。

【0047】

本明細書で用いられるように、「エッジウィッキング」は、紙構造において、繊維間における細孔の毛管浸透、繊維および結合を通じた拡散、ならびに繊維の表面拡散に限定されないがこれらを含む1つまたは複数の機構による、前記構造の外側限界点での水の吸収を意味する。関連した態様において、本明細書に記載される糖脂肪酸エステルを含有するコーティングにより、処理された製品におけるエッジウィッキングが防止される。一態様において、紙または紙製品中に存在することがある折り目にグリース／油が入り込む同様の問題が存在する。前記紙構造を折り畳み、プレスし、または押しつぶすことによって生み出される「グリースクリーシング効果」は、紙構造におけるグリースの吸収と定義することができる。

40

【0048】

本明細書で用いられるように、「効果」はその文法上の変形を含めて、具体的な特性を特定の材料に付与することを意味する。

50

【0049】

本明細書で用いられるように、「疎水性物質」は、水を引き付けけない物質を意味する。例えば、ワックス、ロジン、樹脂、糖脂肪酸エステル、ジケテン、シェラック、ビニルアセテート、PLA、PEI、油、脂肪、脂質、他の撥水化学薬品、またはそれらの組合せが疎水性物質である。

【0050】

本明細書で用いられるように、「疎水性」は、撥水性であり、水をはじき、吸収しない傾向がある特性を意味する。

【0051】

本明細書で用いられるように、「耐脂質性」または「疎油性」は、撥脂質性であり、脂質、グリース、脂肪などをはじき、吸収しない傾向がある特性を意味する。関連した態様において、耐グリース性は、「3Mキット」試験またはTAPPI T559キット試験によって測定することができる。

【0052】

本明細書で用いられるように、「セルロース含有材料」または「セルロースベースの材料」は、セルロースから本質的になる組成物を意味する。例えば、そのような材料としては、紙、紙シート、板紙、製紙用パルプ、食品貯蔵用カートン、羊皮紙、ケーキ用板紙、包肉用紙、剥離紙／ライナー、食品貯蔵用袋、買い物袋、輸送用袋、ベーコン用板紙、絶縁材料、ティーバッグ、コーヒーまたはティー用容器、堆肥バッグ、食器、ホットまたはコールド飲料を保持するための容器、カップ、蓋、プレート、炭酸入り液体貯蔵用ビン、ギフトカード、炭酸の入っていない液体貯蔵用ビン、食品ラップ用フィルム、生ごみ処理容器、食品取扱い用具、ファブリック繊維（例えば、綿または綿ブレンド）、水の貯蔵および運搬用具、アルコールまたは非アルコール性飲料、電子製品用の外部ケーシングまたはスクリーン、家具の内部または外部構成品、カーテン、ならびに室内装飾用品を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0053】

本明細書で用いられるように、「剥離紙」は、粘着性表面が接着剤またはマスティックに早まって付着することを防止するために使用される紙シートを意味する。一態様において、本明細書に開示されるコーティングは、ケイ素もしくは他のコーティングに代わりまたはその使用を低減して、低表面エネルギーを有する材料を生成するために使用することができる。表面エネルギーの決定は、接触角の測定（例えば、Optical Tensiometer and/or High Pressure Chamber; Dyne Testing, Staffordshire, United Kingdom）またはSurface Energy Test Pens or Inksの使用（例えば、Dyne Testing, Staffordshire, United Kingdomを参照のこと）によって容易に達成することができる。

【0054】

本明細書で用いられるように、SFAEに関連して「剥離可能な」は、SFAEコーティングが一旦塗布されれば、セルロースベースの材料からの除去が可能であること（例えば、物理的特性を操作することによって除去可能）を意味する。本明細書で用いられるように、SFAEに関連して「剥離不可能な」は、SFAEコーティングが一旦塗布されれば、セルロースベースの材料に実質的に不可逆結合すること（例えば、化学的手段により除去可能）を意味する。

【0055】

本明細書で用いられるように、「ふわふわした」は、原綿またはスタイロフォーム（登録商標）ピーナッツの外観を有するふんわりとした固体材料を意味する。実施形態において、ふわふわした材料は、ナノセルロース繊維（例えば、MFC）、セルロースナノ結晶、および／またはセルロースフィラメントと糖脂肪酸エステルから作製することができ、得られた繊維またはフィラメントまたは結晶が疎水性（および分散性）であり、複合材料（例えば、コンクリート、プラスチックなど）において使用することができる。

【0056】

本明細書で用いられるように、「溶液状態の繊維」または「パルプ」は、セルロース繊維を木材、繊維作物または紙くずから化学的または機械的分離することによって調製されたリグノセルロース系繊維材料を意味する。本明細書に開示される方法によってセルロース繊維が処理される関連した態様において、セルロース繊維自体は、結合している糖脂肪酸エステルを孤立した実体として含有し、結合しているセルロース繊維が遊離の繊維とは別個の異なる特性を有する（例えば、パルプまたはセルロース繊維またはナノセルロースまたはマイクロフィブリル化セルロースー糖脂肪酸エステル結合材料であれば、非結合繊維ほど容易には繊維間で水素結合を形成しない）。

【0057】

本明細書で用いられるように、「再パルプ化可能な」は、紙または板紙製品を、紙または板紙の製造に再使用するための定形のない軟質の塊に押しつぶすのに適したものにすることを意味する。

【0058】

本明細書では、「シンク」は、例えば、ハロゲン化アシルを使用するエステル化反応において、ハロゲン化物イオンを中和する化学反応を意味する。

【0059】

本明細書で用いられるように、「調節可能な」はその文法上の変形を含めて、特定の結果を達成するように方法を調整または適応させることを意味する。

【0060】

本明細書で用いられるように、「水接触角」は、液体／蒸気の界面が固体表面と遭遇する、液体を通して測定される角度を意味する。それは、液体により固体表面の濡れ性を定量化する。接触角は、液体および固体の分子が相互作用する強さを、それぞれがそれぞれ自身の種類と作用する強さと比較して反映したものである。多くの高親水性表面では、水滴は 0° ～ 30° の接触角を示す。一般に、水接触角が 90° より大きい場合、固体表面は疎水性であるとみなされる。水接触角は、光学式張力計（例えば、Dyne Testing, Staffordshire, United Kingdomを参照のこと）を使用して容易に得ることができる。

【0061】

本明細書で用いられるように、「透湿性」は、通気性、またはテキスタイルが湿気を移動させる能力を意味する。異なる測定方法が少なくとも2つある。その1つであるISO 15496に準拠したMVTR（透湿速度）試験は、ファブリックの透湿性（WVP）、したがって外気への汗輸送の程度を示す。測定により、1平方メートルのファブリックを24時間で通過する湿気（水蒸気）のグラム数が決定される（レベルが高いほど、通気性が高くなる）。

【0062】

一態様において、TAPPI T 530 Herculesサイズ試験（すなわち、耐インキ性による紙のサイズ試験）が、耐水性を決定するために使用されることがある。Hercules法による耐インキ性は、浸透の程度の直接測定試験と分類されるのが最善である。他によって、それが浸透試験の速度と分類される。「サイジングを測定する」最善の試験は1つもない。試験選択は最終用途、およびミル制御の必要性に依存する。この方法は、サイジングレベルの変化を正確に検出するミル制御サイジング試験として使用するのに特に適している。それは、再現性のある結果をもたらし、試験時間を短縮し、終点を自動的に決定しながら、インキフロート試験の感度を提供する。

【0063】

本明細書で用いられるように、「サイジング」は、その文法上の変形を含めて、他の材料—特に紙およびテキスタイル—に塗布されるか、または組み込まれ、製紙およびテキスタイルの製造における、これらの材料の吸収特性および摩耗特性を変化させるための使用を含み、保護充填剤または光滑剤として作用する多くの物質のうちのいずれか1つを意味する。サイジングに使用される試薬または薬剤は、「サイジング剤」と定義される。例え

10

20

30

40

50

ば、ハロゲン化アシルはサイジング剤である。水性液体の紙を通した透過または水性液体の紙への吸収に対する耐性によって測定されるサイジングは、多くの紙の重要な特徴である。これらの典型的なものは、袋、容器用板紙、包肉用ラップ、筆記用、およびいくつかの印刷グレードである。

【0064】

この方法が、特定の最終用途向けの紙または板紙の製造をモニターするために使用されることがある。ただし、試験値と紙の最終用途性能との間に許容される相関関係が確立されていることを条件とする。試験および浸透物の性質のために、それは、すべての最終用途要件に適用可能であるのに十分なほど相互関係を示すとは限らない。この方法は、浸透度によりサイジングを測定する。他の方法は、表面接触、表面浸透、または吸収によりサイジングを測定する。最終用途における水接触または吸収の手段をシミュレートする能力に基づくサイズ試験が選択される。この方法は、サイズ化学薬品使用コストを最適化するためにも使用することができる。

【0065】

本明細書で用いられるように、「透酸素性」は、ポリマーがガスまたは流体の通過を可能にする程度を意味する。材料の透酸素性 (Dk) は、拡散率 (D) (すなわち、酸素分子が材料を横断する速さ) および溶解度 (k) (または材料の1体積当たりの酸素分子の吸収量) の関数である。透酸素性 (Dk) の値は、典型的に $10 \sim 150 \times 10^{-11} (\text{cm}^2 \text{ ml O}_2) / (\text{s ml mmHg})$ の範囲内に入る。ヒドロゲル含水量と透酸素性 (単位: バラー (Barrier) 単位) との間に半対数関係が示された。国際標準化機構 (ISO) は、圧力には SI 単位のヘクトパスカル (hPa) を使用して透過性を指定した。したがって、 $Dk = 10^{-11} (\text{cm}^2 \text{ ml O}_2) / (\text{s ml hPa})$ 。バラー単位は、それに定数 0.75 を乗じて hPa 単位に変換することができる。

【0066】

本明細書で用いられるように、「生分解性」はその文法上の変形を含めて、生物の作用によって (例えば、微生物によって)、特に無害な生成物に分解されうることを意味する。

【0067】

本明細書で用いられるように、「リサイクル可能な」はその文法上の変形を含めて、再使用に適した前記材料を作製するように、処理可能であり、または (中古および/または廃品について) 加工することができる材料を意味する。

【0068】

本明細書で用いられるように、「ガーレー秒」または「ガーレー数」は、100立方センチメートル (デシリットル) の空気が1.0平方インチの所与の材料を水の圧力差4.88インチ (0.176 psi) で通過するのに必要とされる秒数を示す単位である (ISO 5636-5:2003) (多孔度)。さらに、剛性について、「ガーレー数」は、垂直に保持された材料を所与の量 (1ミリグラムの力) 撓ませるために必要とされる力を測定する一部分の前記材料の単位である。そのような値は、Gurley Precision Instrumentsの装置 (Troy, New York) で測定することができる。

【0069】

界面活性剤の親水性-親油性バランス (HLB) は、その分子の異なる領域の値を計算することによって決定される、それが親水性または親油性である程度の尺度である。

【0070】

1954年に記載された、非イオン性界面活性剤のグリフィンの方法は:

【化2】

$$HLB = 20 * M_h / M$$

[式中、 M_h は、分子の親水性部分の分子質量であり、 M は、分子全体の分子質量である] であり、結果を0~20のスケールで示す。HLB値の0は、完全親油性/疎水性分子に相当し、HLB値の20は、完全親水性/疎油性分子に相当する。

【0071】

H L B 値を使用して、分子の界面活性特性を予測することができる。

< 10 : 脂溶性 (水不溶性)

> 10 : 水溶性 (不脂溶性)

1.5 ~ 3 : 消泡剤

3 ~ 6 : W / O (油中水型) 乳化剤

7 ~ 9 : 濡れ拡がり剤

13 ~ 15 : 洗剤

12 ~ 16 : O / W (水中油型) 乳化剤

15 ~ 18 : 可溶化剤またはヒドロトロブ

10

【0072】

いくつかの実施形態において、本明細書に開示される糖脂肪酸エステル (または前記エステルを含む組成物) の H L B 値は、より低い範囲とすることができる。他の実施形態において、本明細書に開示される糖脂肪酸エステル (または前記エステルを含む組成物) の H L B 値は、中〜より高い範囲とすることができる。

【0073】

本明細書で用いられるように、「SEFOSE (登録商標)」は、ダイズ油から作製された1種または複数の不飽和脂肪酸を含有するスクロース脂肪酸エステル (ダイズ油脂肪酸エステル) の名称であり、Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) から販売名SEFOSE 1618Uで市販されている (以下のポリダイズ油脂肪酸スクロースを参照のこと)。本明細書で用いられるように、「OLEAN (登録商標)」は、式 $C_{n+12}H_{2n+22}O_{13}$ を有し、すべての脂肪酸が飽和脂肪酸であるスクロース脂肪酸エステルの名称であり、Procter & Gamble Chemicals から入手可能である。

20

【0074】

本明細書で用いられるように、「ダイズ油脂肪酸エステル」は、ダイズ油由来の脂肪酸の塩の混合物を意味する。

【0075】

本明細書で用いられるように、「脂肪種子脂肪酸」は、ダイズ、ピーナッツ、アブラナ、大麦、カノーラ、ゴマ種子、綿種子、パーム核、ブドウ種子、オリーブ、ペニバナ、ヒマワリ、コブラ、トウモロコシ、ココナッツ、アマニ、ヘーゼルナッツ、小麦、コメ、ジャガイモ、カッサバ、豆果、カメリナ種子、マスタード種子、およびそれらの組合せに限定されないがこれらを含む植物由来の脂肪酸を意味する。

30

【0076】

本明細書で用いられるように、「湿潤強さ」は、紙が湿潤状態であるとき、紙をまとめる繊維のウェブがいかにかうまく破断の力に抵抗することができるかの尺度を意味する。湿潤強さは、Thwing-Albert Instrument Company (West Berlin, NJ) のFinch Wet Strength Deviceを使用して測定することができる。その場合、湿潤強さが、典型的に、エポキシ樹脂を含めてキメン、カチオン性グリオキシル化樹脂、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ポリアミン-エピクロロヒドリン樹脂などの湿潤強さ添加剤によってもたらされる。実施形態において、本明細書に開示されるSFAEでコーティングされたセルロースベースの材料は、そのような添加剤の非存在下でそのような湿潤強さをもたらす。

40

【0077】

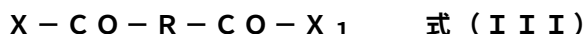
本明細書で用いられるように、「湿潤」は、水または別の液体で満たされ、または飽和されていることを意味する。

【0078】

実施形態において、セルロース含有 (またはセルロース系) 材料の表面を処理する方法であって、式 (I I) または (I I I) :

$R-CO-X$ 式 (I I) 、

50



〔式中、Rは、6～50個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖、または環式の脂肪族炭化水素基であり、Xは、ClまたはBrであり、X₁は、R-CO-O-RまたはO(CO)ORである〕

を有するアルカン酸誘導体を含む組成物を表面に塗布する適用するステップを含み、本明細書に開示されるSFAEが担体であり、方法が機塩基、気体、VOCまたは触媒を必要としない、方法が開示される。

【0079】

実施形態において、本明細書に開示される方法は、ハロゲン化アシルとセルロース系表面のヒドロキシルとの反応、および糖脂肪酸エステルとセルロース系表面への結合を含み、セルロース系表面と反応し、結合することができる前記ハロゲン化アシルおよび担体としての糖脂肪酸エステルを含む水性分散体を用いて、前記方法は、セルロース系材料と液体分散体とを接触させるステップと、接触させたセルロース系材料を、熱、放射線、触媒またはそれらの組合せに、ハロゲン化アシルが反応し、かつ糖脂肪酸エステルがセルロース系材料と結合するのに十分な時間曝露するステップとを含む。関連した態様において、そのような放射線としては、UV、IR、可視光、またはそれらの組合せを挙げることができるが、これらに限定されない。別の関連した態様において、反応は、室温（すなわち、25℃）～約150℃、約50℃～約100℃、または約60℃～約80℃で実施することができる。

【0080】

さらに、SFAEとセルロース系材料との間の結合反応は、実質的に純粋な糖脂肪酸エステルを用いて行われてもよく、または前記糖脂肪酸エステルは乳濁液の一部であってもよい。一態様において、糖脂肪酸エステル乳濁液は、モノー、ジー、トリー、テトラー、ペンター、ヘキサー、ヘプター、またはオクタエステルの混合物を含むことができる。別の態様において、乳濁液は、乳タンパク質（例えば、カゼイン、乳清タンパク質など）、小麦グルテン、ゼラチン、プロラミン（例えば、トウモロコシゼイン）、ダイズタンパク質分離物、デンプン、加工デンプン、アセチル化多糖、アルギネート、カラギナン、キトサン、イヌリン、長鎖脂肪酸、ワックス、およびそれらの組合せに限定されないがこれらを含む、タンパク質、多糖および脂質を含むことができる。

【0081】

実施形態において、糖脂肪酸エステル液体分散体は、前記エステルのエポキシ誘導体と混合されてもよく（例えば、全体として参照により本明細書に組み込まれる米国特許第9,096,773号を参照のこと）、そのようなエポキシ誘導体は、例えば、接着剤として機能しうる。

【0082】

実施形態において、セルロース系材料は、ポリビニルアルコール（PVOH）および／またはプロラミンの添加により、疎油性になりうる。一態様において、プロラミンとしては、ゼイン、グリアジン、ホルデイン、セカリン、カチリン（k a t i r i n）およびアベニンが挙げられる。関連した態様において、プロラミンはゼインである。

【0083】

実施形態において、開示される方法を使用して材料の増強が企図されないことを含めて、触媒および他の有機担体（例えば、揮発性の有機化合物）は、反応／結合を実行するために必要とされない。さらに、得られる材料は低い遮断性を示す。

【0084】

本明細書に開示されるように、単糖、二糖および三糖を含めてすべての糖の脂肪酸エステルは、本開示のこの態様と関連させた使用に適応可能である。関連した態様において、糖脂肪酸エステルは、脂肪酸部分が飽和でも、不飽和でも、またはそれらの組合せでもよいことを含めて、モノー、ジー、トリー、テトラー、ペンター、ヘキサー、ヘプター、またはオクターエステル、およびそれらの組合せとすることができる。実施形態において、SFAEは、少なくともペンターエステルである。

【0085】

理論に拘泥されるものではないが、糖脂肪酸エステルとセルロースベースの材料との間の相互作用は、イオン性、疎水性、ファンデルワールス相互作用、または共有結合、またはそれらの組合せによるものとすることができる。関連した態様において、セルロースベースの材料に結合している糖脂肪酸エステルは、（例えば、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の組合せを含むSFAEを使用して）実質的に不可逆的である。

【0086】

さらに、十分な濃度における糖脂肪酸エステルの結合だけで、セルロース系材料を疎水性にするのに十分である。すなわち、疎水性は、糖脂肪酸エステル結合だけで、とりわけセルロース系材料の強化、剛化、およびバルキングなどの他の特性が達成されることを含めて、ワックス、ロジン、樹脂、ジケテン、シェラック、ビニルアセテート、PLA、PEI、油、他の撥水性化学薬品またはそれらの組合せ（すなわち、第2の疎水性物質）を添加することなく達成される。

【0087】

本開示の利点は、複数の脂肪酸鎖が、セルロース、および構造中の2つの糖分子と反応し、例えば開示されているスクロース脂肪酸エステルが、堅い架橋網目を生じ、紙、板紙、エアレイドおよび湿式不織布、ならびにテキスタイルなど繊維ウェブの強度が改善されることである。これは、通常他のサイジングまたは疎水性処理の化学的性質では見られない。本明細書に開示される糖脂肪酸エステルは、他の多くの耐水性の化学的性質を使用するときには存在しない特性である湿潤強さも発生／増大させる。

【0088】

別の利点は、開示されている糖脂肪酸エステルが繊維を軟化させ、それらの間の空間を増大し、したがって、重量を実質的に増加させることなく嵩が増大することである。さらに、本明細書に開示されるように修飾された繊維およびセルロースベースの材料を再パルプ化することがある。さらに、例えば水が、低表面エネルギーバリアを容易に「押し分けて」通って、シートに入り込むことはあり得ない。

【0089】

飽和SFAEは、典型的に公称の加工温度で固体であり、不飽和SFAEは、典型的に液体である。これによって、水性コーティング中で飽和SFAEの均一で安定な分散体を、典型的には親水性である他のコーティング成分との著しい相互作用または不相溶性なしに形成することが可能になる。さらに、このような分散体によって、コーティングのレオロジー、均一なコーティング塗布、またはコーティング性能特性に悪影響を及ぼすことなく、高濃度の飽和SFAEを調製することが可能になる。コーティング層の加熱、乾燥および複合化時に飽和SFAEの粒子が溶融し、拡がる時、コーティング表面は疎水性になる。実施形態において、水に曝露されたときでさえ強度を保持する嵩高い繊維構造を生成する方法が開示される。一般に乾燥された繊維スラリーは、水に曝露されると容易に分解される密度の高い構造を形成する。開示されている方法を使用して作製される成形繊維製品としては、軽量で、強く、水および他の液体への曝露に対して耐性である、紙皿、ドリンクホルダー（例えば、カップ）、蓋、食品トレイおよびパッケージングを挙げることができる。

【0090】

実施形態において、糖脂肪酸エステルをポリビニルアルコール（PVOH）と混合して、耐水性コーティングのためのサイズ剤を生成する。本明細書に開示されているように、糖脂肪酸エステルとPVOHとの相乗関係が明らかになった。PVOHは、それ自体良好な塗膜形成剤であり、セルロースと強い水素結合を形成することが当技術分野において公知であるが、水、特に熱水に対して耐性をあまりもたない。態様において、PVOHの使用は、糖脂肪酸エステルを乳化して、水性コーティングにする助けとなる。一態様において、PVOHは、繊維に沿って架橋するための豊富なOH基源を糖脂肪酸エステルに提供し、紙の強度、例えば特に湿潤強さ、および耐水性をPVOH単独で可能なことを超えて増大させる。糖上に遊離ヒドロキシルを有する飽和糖脂肪酸エステルでは、ジアルデヒド

(例えば、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)などの架橋剤も使用することができる。

【0091】

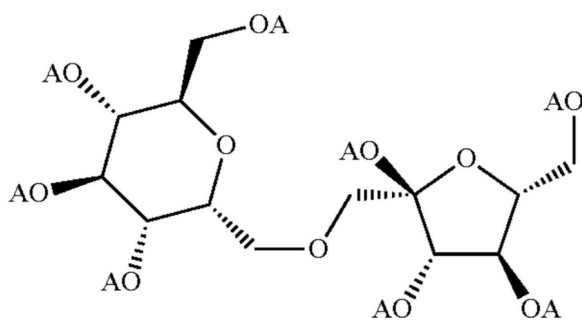
実施形態において、糖脂肪酸エステルは、脂肪酸のスクロースエステルを含む、またはそれらから本質的になる。多くの方法が、本開示の糖脂肪酸エステルを作製またはその他の方法で提供することで知られ、利用可能であり、そのような方法はすべて、本開示の広範囲内の使用に利用可能であると考えられる。例えば、いくつかの実施形態において、脂肪酸エステルは、糖を、ダイズ油、ヒマワリ油、オリーブ油、カノーラ油、落花生油、およびそれらの混合物に限定されないがこれらを含む脂肪種子から得られる1種または複数の脂肪酸部分でエステル化することによって合成されるのが好ましいことがある。

10

【0092】

実施形態において、糖脂肪酸エステルは、ヒドロキシル水素の1個または複数がエステル部分によって置換されたスクロース部分に限定されないがこれを含む糖部分を含む。関連した態様において、二糖エステルは式I

【化3】

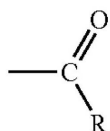


式 I

20

【式中、「A」は、水素または以下の構造I

【化4】



構造I

30

(式中、「R」は、約8～約40個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、または環式の飽和または不飽和脂肪族または芳香族部分である)

を有し、少なくとも1つの「A」、式の少なくとも1つ、少なくとも2つ、少なくとも3つ、少なくとも4つ、少なくとも5つ、少なくとも6つ、少なくとも7つ、およびすべての8つの「A」部分が構造Iに一致している]

の構造を有する。関連した態様において、本明細書に記載される糖脂肪酸エステルは、モノー、ジー、トリー、テトラー、ペンター、ヘキサー、ヘプター、またはオクターエステル、およびそれらの組合せとすることができ、脂肪族基は、すべて飽和脂肪族基とすることができ、あるいは飽和および／もしくは不飽和基、またはそれらの組合せを含むことができる。

40

【0093】

好適な「R」基としては、1つまたは複数の置換基を含有するものを含めていずれの形の脂肪族部分も挙げられ、それらの置換基は部分中のいずれの炭素上にも出現してもよい。脂肪族部分内に官能基、例えばエーテル、エステル、チオ、アミノ、ホスホなどを含む脂肪族部分も含まれる。オリゴマーおよびポリマー脂肪族部分、例えばソルビタン、ポリソルビタンおよびポリアルコール部分も含まれる。「R」基を含む脂肪族(または芳香族)部分に加えることができる官能基の例としては、ハロゲン、アルコキシ、ヒドロキシ、アミノ、エーテルおよびエステル官能基が挙げられるが、これらに限定されない。一態様に

50

において、前記部分は、架橋性官能基を有することがある。別の態様において、S F A E（例えば、活性化クレ－／顔料粒子）を表面に架橋することがある。別の態様において、S F A E上に存在する二重結合が、他の表面に対する反応を促進するために使用されることがある。

【0094】

好適な二糖としては、ラフィノース、マルトデキストロース、ガラクトース、スクロース、グルコースの組合せ、フルクトースの組合せ、マルトース、ラクトース、マンノースの組合せ、エリトロースの組合せ、イソマルトース、イソマルツロース、トレハロース、トレハルロース、セロビオース、ラミナリビオース、キトビオース、およびそれらの組合せが挙げられる。

10

【0095】

実施形態において、脂肪酸を添加するための基材としては、デンプン、ヘミセルロース、リグニン、またはそれらの組合せを挙げることができる。

【0096】

実施形態において、組成物は、デンプン脂肪酸エステルを含み、デンプンは、デントコーンデンプン、ワキシコーンデンプン、バレイショデンプン、小麦デンプン、コメデンプン、サゴデンプン、タピオカデンプン、モロコシデンプン、サツマイモデンプン、およびそれらの混合物などいずれか好適な源に由来することがある。

【0097】

より詳細には、デンプンは、未加工デンプン、または化学的、物理的もしくは酵素的加工によって加工されたデンプンとすることができる。

20

【0098】

化学的加工には、加工デンプン（例えば、プラスターチ材料）を生じる、化学薬品によるデンプンの任意処理が含まれる。化学的加工の範囲内には、デンプンの解重合、デンプンの酸化、デンプンの還元、デンプンのエーテル化、デンプンのエステル化、デンプンの硝化、デンプンの脱脂、デンプンの疎水化などが含まれるが、これらに限定されない。化学加工デンプンは、化学処理のいずれかの組合せを使用することによっても調製することができる。化学加工デンプンの例としては、アルケニルコハク酸無水物、特にオクテニルコハク酸無水物をデンプンと反応させて、疎水性エステル化デンプンを生成する反応；2，3－エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドをデンプンと反応させて、カチオン性デンプンを生成する反応；エチレンオキシドをデンプンと反応させて、ヒドロキシエチルデンプンを生成する反応；ヒポクロリットをデンプンと反応させて、酸化デンプンを生成する反応；酸をデンプンと反応させて、酸解重合デンプンを生成する反応；デンプンをメタノール、エタノール、プロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素など溶媒で脱脂して、脱脂デンプンを生成する反応が挙げられる。

30

【0099】

物理加工デンプンは、物理加工デンプンを提供する形で物理的に処理されたデンプンである。物理的加工の範囲内には、水の存在下におけるデンプンの熱処理、水の非存在下におけるデンプンの熱処理、いずれか機械的手段によるデンプン顆粒の破碎化、デンプンを加圧処理して、デンプン顆粒を溶融する処理などが含まれるが、これらに限定されない。物理加工デンプンは、いずれか物理的処理の組合せを使用することによっても調製することができる。物理加工デンプンの例としては、デンプン顆粒を顆粒破断なしに膨潤させるための、水性環境におけるデンプンの熱処理；ポリマー転位を引き起こすための、無水デンプン顆粒の熱処理；機械的分解によるデンプン顆粒の断片化；およびデンプン顆粒の溶融を引き起こすための、押出機によるデンプン顆粒の加圧処理が挙げられる。

40

【0100】

酵素的加工デンプンは、酵素的加工デンプンを提供する任意の形で酵素により処理された任意のデンプンである。酵素的加工の範囲内に、 α -アミラーゼとデンプンの反応、プロテアーゼとデンプンの反応、リパーゼとデンプンの反応、ホスホリラーゼとデンプンの反応、オキシダーゼとデンプンの反応などが含まれるが、これらに限定されない。酵素的

50

加工デンプンは、酵素処理のいずれかの組合せを使用することによって調製することができる。デンプンの酵素的加工の例としては、アルファアミラーゼ酵素をデンプンと反応させて、解重合デンプンを生成する反応；アルファアミラーゼ枝切り酵素をデンプンと反応させて、枝切りデンプンを生成する反応；プロテアーゼ酵素をデンプンと反応させて、タンパク質含有量が低減されたデンプンを生成する反応；リパーゼ酵素をデンプンと反応させて、脂質含有量が低減されたデンプンを生成する反応；ホスホリラーゼ酵素をデンプンと反応させて、酵素的加工リン酸エステル化デンプンを生成する反応；およびオキシダーゼ酵素をデンプンと反応させて、酵素的酸化デンプンを生成する反応が挙げられる。

【0101】

二糖脂肪酸エステルは、式Ⅰ〔式中、「R」基は、脂肪族であり、直鎖状または分枝状であり、飽和または不飽和であり、約8～約40個の炭素原子を有する〕によるスクロース脂肪酸エステルとすることができる。

【0102】

本明細書で用いられるように、「糖脂肪酸エステル」および「スクロース脂肪酸エステル」という用語は、異なる純度を有する組成物、および任意の純度レベルの化合物の混合物を含む。例えば、糖脂肪酸エステル化合物は、実質的に純粋な材料とすることができ、すなわち、構造Ⅰ部分の1種のみによって置換されている「A」基を所定数の有する（すなわち、すべての「R」基は同じであり、スクロース部分のすべては同等な程度に置換されている）化合物を含むことができる。それは、置換度が異なるが、置換基のすべては同じ「R」基構造を有する2種以上の糖脂肪酸エステル化合物のブレンドを含む組成物も含む。それは、「A」基の置換度が異なり、「R」基の置換基部分が独立して、構造Ⅰの2つ以上の「R」基から選択される化合物の混合物である組成物も含む。関連した態様において、組成物中の前記糖脂肪酸エステルが同じでも、異なってもよいこと（すなわち、異なる糖脂肪酸エステルの混合物）を含めて、「R」基は同じでも、異なってもよい。

【0103】

本開示の組成物では、組成物が、高置換度を有する糖脂肪酸エステル化合物からなることがある。実施形態において、糖脂肪酸エステルは、ポリダイズ油脂肪酸スクロースである。

【0104】

10

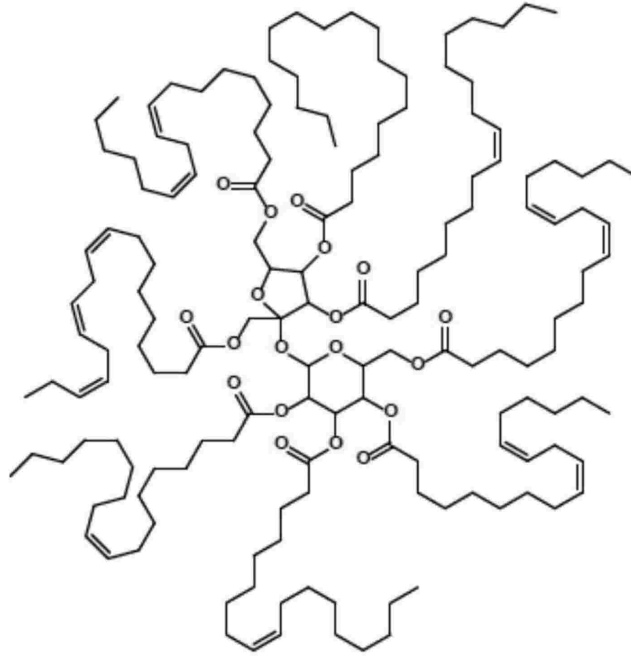
20

30

40

50

【化 5】



ポリダイズ油脂肪酸スクロース(SEFOSE® 1618U)

【0105】

糖脂肪酸エステルは、公知のエステル化方法で、実質的に純粋な脂肪酸を用いたエステル化により作製することができる。それらは、糖と、例えば天然源、例えば脂肪種子から抽出された油、例えばダイズ油に見られるものに由来する脂肪酸グリセリドの形をした脂肪酸エステルとを使用したエステル交換によっても調製することができる。脂肪酸グリセリドを使用してスクロース脂肪酸エステルを提供するエステル交換反応が、例えば米国特許第3,963,699号；同第4,517,360号；同第4,518,772号；同第4,611,055号；同第5,767,257号；同第6,504,003号；同第6,121,440号；同第6,995,232号、および国際公開第1992004361号（A1）に記載されており、全体として参照により本明細書に組み込まれる。

【0106】

エステル交換を介して疎水性スクロースエステルを作製することに加えて、酸塩化物を、スクロースに類似した環構造を含有するポリオールと直接反応させることによって、またはスクロースを使用してもよく、セルロース系繊維物品において同様の疎水性を達成することができる。

【0107】

上述のように、スクロース脂肪酸エステルは、天然源に由来するグリセリドから調整されたメチルエステル供給原料からスクロースのエステル交換により調製することができる（例えば、全体として参照により本明細書に組み込まれる第6,995,232号を参照のこと）。脂肪酸の源の結果として、スクロース脂肪酸エステルを調製するために使用される供給原料は、12～40個の炭素原子を含む脂肪酸部分を有する様々な飽和および不飽和脂肪酸メチルエステルを含有する。これは、そのような源から作製された生成物であるスクロース脂肪酸エステルに反映されるが、その理由は、生成物を含むスクロース部分が、エステル部分置換基の混合物を含有するためであり、上記の構造Iを参照して、「R」基は、スクロースエステルを調製するために使用された供給原料を反映する比で12～26個の炭素原子を有する混合物である。さらにこの点を説明するように、ダイズ油に由来するスクロースエステルは、ダイズ油が26重量%のオレイン酸（ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ ）₇-

$\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ のトリグリセリド、49重量%のリノール酸
 $(\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_3-[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}]_2-[-\text{CH}_2-]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH})$
 のトリグリセリド、11重量%のリノレン酸 $(\text{H}_3\text{C}-[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-]_3-[-\text{CH}_2-]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH})$ のトリグリセリド、および14重量%の、参照により
 本明細書に組み込まれる *Seventh Ed. Of the Merck Index*
 に記載されている様々な飽和脂肪酸トリグリセリドを含むことを反映する「R」基構造を
 有する種の混合物である。これらの脂肪酸部分のすべては、生成物であるスクロース脂肪
 酸エステルの置換基の「R」基において代表的なものである。したがって、天然源、例え
 ばダイズ油脂肪酸スクロースに由来する脂肪酸供給原料を採用する反応の生成物として本
 明細書でスクロース脂肪酸エステルを参照するとき、用語は、スクロース脂肪酸エステル
 が調製される源の結果として典型的に見られる様々な構成要素のすべてを含むことを意図
 する。関連した態様において、開示されている糖脂肪酸エステルは、低粘度（例えば、室
 温または標準気圧下で約10～2000センチポアズ）を示すことがある。別の態様にお
 いて、不飽和脂肪酸は、1つ、2つ、3つまたはそれ以上の二重結合を有することがある。
 【0108】

10

本開示の実施形態において、糖脂肪酸エステル、態様において二糖エステルは、平均し
 て約6個より多い炭素原子、約8～16個の炭素原子、約8～約18個の炭素原子、約1
 4～約18個の炭素原子、約16～約18個の炭素原子、約16～約20個の炭素原子、
 約20～約40個の炭素原子を有する脂肪酸から形成される。

【0109】

20

実施形態において、糖脂肪酸エステルは、セルロースベースの材料の形に応じて疎水性
 を達成するために様々な濃度で存在することができる。一態様において、糖脂肪酸エス
 テル（SFAE）がコーティングとしてセルロースベースの材料に結合されているとき、S
 FAEは、セルロースベースの材料の表面に少なくとも約0.1 g/m²～約1.0 g/
 m²、約1.0 g/m²～約2.0 g/m²、約2 g/m²～約3 g/m²のコーティング
 重量で存在する。関連した態様において、それは、約3 g/m²～約4 g/m²、約4 g/
 m²～約5 g/m²、約5 g/m²～約10 g/m²、約10 g/m²～約20 g/m²
 存在することができる。別の態様において、セルロースベースの材料がセルロース繊維を
 含有する溶液であるとき、SFAEは、存在している全繊維の少なくとも約0.025%
 （wt/wt）の濃度で存在する。関連した態様において、それは、存在している全繊維
 の約0.05%（wt/wt）～約0.1%（wt/wt）、約0.1%（wt/wt）
 ～約0.5%（wt/wt）、約0.5%（wt/wt）～約1.0%（wt/wt）、
 約1.0%（wt/wt）～約2.0%（wt/wt）、約2.0%（wt/wt）～約
 3.0%（wt/wt）、約3.0%（wt/wt）～約4.0%（wt/wt）、約4
 .0%（wt/wt）～約5.0%（wt/wt）、約5.0%（wt/wt）～約10
 %（wt/wt）、約10%（wt/wt）～約50%（wt/wt）で存在することが
 できる。別の関連した態様において、SFAEの量は、存在している繊維の量と等しいこ
 とがある。いくつかの実施形態において、SFAEは、セルロースベースの材料の外側表
 面全体をコーティングする（例えば、紙片またはセルロース含有物品全体をコーティング
 する）ことができる。

30

【0110】

他の実施形態において、コーティングは、コーティングの重量に対して約0.9%～約
 1.0%（wt/wt）、約1.0%～約5.0%（wt/wt）、約5.0%～約10%
 （wt/wt）、約10%～約20%（wt/wt）、約20%～約30%（wt/wt）
 、約40%～約50%（wt/wt）の糖脂肪酸エステルを含むことができる。関連し
 た態様において、コーティングは、コーティングの重量に対して約25%～約35%（w
 t/wt）の糖脂肪酸エステルを含有することができる。

40

【0111】

実施形態において、セルロース系材料としては、紙、板紙、紙シート、製紙用パルプ、
 カップ、箱、トレイ、蓋、剥離紙／ライナー、堆肥バッグ、買い物袋、輸送用袋、ベーコ

50

ン用板紙、ティーバッグ、絶縁材料、コーヒーまたはティー用容器、パイプおよび導水管、食品等級の使い捨てカトラリー、皿およびビン、TVおよび携帯機器用のスクリーン、衣類（例えば、綿または綿ブレンド）、包帯、感圧ラベル、感圧テープ、女性用製品、ならびに避妊具などの身体上または体内で使用される医療機器、薬物送達装置、医薬品材料（例えば、丸剤、錠剤、坐剤、ゲル剤など）の容器などが挙げられるが、これらに限定されない。また、開示されているコーティング技術を、家具および室内装飾用品、広範囲の耐候性物品、野外キャンプ用具などにも使用することができる。実施形態において、特許請求された本開示は、結合マトリクス中のセルロース表面の大部分は、S F A Eを単独で含む、ほとんどのサイジング剤と比較して、高度に可動性の、低分子量のハロゲン化アシルによりエステル化されうることを再び考慮すると、油再生製品または広範囲の耐候性を有する物品において有用でありうる。

10

【0112】

一態様において、本明細書に記載されるコーティングは、約3～約9の範囲のpHに対して耐性である。関連した態様において、pHは、約3～約4、約4～約5、約5～約7、約7～約9とすることができる。

【0113】

実施形態において、アルカン酸誘導体を糖脂肪酸エステルと混合して、乳濁液を形成し、その乳濁液を使用して、セルロースベースの材料を処理する。

【0114】

実施形態において、糖脂肪酸エステルは、乳化剤とすることができ、1種または複数のモノー、ジー、トリー、テトラー、ペンター、ヘキサー、ヘプター、またはオクターエステルの混合物を含むことができる。別の態様において、糖脂肪酸エステルの脂肪酸部分は、飽和の基、不飽和の基、またはそれらの組合せを含むことがある。一態様において、糖脂肪酸エステル含有乳濁液は、乳タンパク質（例えば、カゼイン、乳清タンパク質など）、小麦グルテン、ゼラチン、プロラミン（例えば、トウモロコシゼイン）、ダイズタンパク質分離物、デンプン、アセチル化多糖、アルギネート、カラギナン、キトサン、イヌリン、長鎖脂肪酸、ワックス、およびそれらの組合せに限定されないがこれらを含む、タンパク質、多糖および／または脂質を含有することができる。

20

【0115】

実施形態において、本明細書に開示される糖脂肪酸エステル乳化剤は、コーティング、またはアガライト、エステル、ジエステル、エーテル、ケトン、アミド、ニトリル、芳香族化合物（例えば、キシレン、トルエン）、酸ハロゲン化物、無水物、タルク、アルキルケテン2量体（AKD）、雪花セッコウ、アルガニック酸（*alga* *n* *i* *c* *a* *c* *i* *d*）、ミョウバン、アルバリン、にかわ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、二酸化塩素、クレー、ドロマイト、ジエチレントリアミンペンタアセテート、EDTA、酵素、ホルムアミジン硫酸、グアーガム、セッコウ、ライム、重硫酸マグネシウム、石灰乳、マグネシア乳、ポリビニルアルコール（PVOH）、ロジン、ロジン石けん、サテン、石けん／脂肪酸、重硫酸ナトリウム、ソーダ灰、チタニア、界面活性剤、デンプン、加工デンプン、炭化水素樹脂、ポリマー、ワックス、多糖、タンパク質、およびそれらの組合せに限定されないがこれらを含む、製紙に使用される他の化学薬品を運搬するために使用されうる。

30

40

【0116】

実施形態において、本明細書に開示される方法によってもたらされたセルロース含有材料は、処理を伴わないセルロース含有材料に比べて高い疎水性または耐水性を示す。関連した態様において、処理されたセルロース含有材料は、処理を伴わないセルロース含有材料に比べて高い疎油性または耐グリース性を示す。別の関連した態様において、処理されたセルロース含有材料は、生分解性、堆肥化可能、および／またはリサイクル可能でありうる。一態様において、処理されたセルロース含有材料は、疎水性（耐水性）および疎油性（耐グリース性）である。

【0117】

実施形態において、処理されたセルロース含有材料は、未処理のその同じ材料と比べて

50

改善された機械的特性を有することがある。例えば、本明細書に開示される方法で処理された紙袋は、増加した破裂強度、ガーレー数、引張強さおよび／または最大負荷エネルギーを示す。一態様において、破裂強度は、約0.5～1.0倍、約1.0～1.1倍、約1.1～1.3倍、約1.3～1.5倍増加している。別の態様において、ガーレー数は、約3～4倍、約4～5倍、約5～6倍、および約6～7倍増加した。さらに別の態様において、引張歪は、約0.5～1.0倍、約1.0～1.1倍、約1.1～1.2倍、および約1.2～1.3倍増加した。また別の態様において、最大負荷エネルギーは、約1.0～1.1倍、約1.1～1.2倍、約1.2～1.3倍、および約1.3～1.4倍増加した。

【0118】

実施形態において、セルロース含有材料は、例えば米国特許出願公開第2015/0167243号（全体として参照により本明細書に組み込まれる）に記載されているマイクロフィブリル化セルロース（MFC）またはセルロースナノファイバー（CNF）を含む原紙であり、MFCまたはCNFを、成形プロセスおよび製紙プロセス時に添加し、かつ／またはコーティングもしくは2次層として前成形層に添加して、前記原紙の多孔度を低下させる。関連した態様において、原紙を上記の糖脂肪酸エステルと接触させる。別の関連した態様において、接触させた原紙をさらにポリビニルアルコール（PVOH）と接触させる。実施形態において、得られた接触させた原紙は、調節可能に耐水性および耐脂質性である。関連した態様において、得られた原紙は、少なくとも約10～15（すなわち、ガーレー透気抵抗度（秒／100cc、20オンスシリンダー））、または少なくとも約100、少なくとも約200～約350のガーレー値を示すことがある。一態様において、糖脂肪酸エステルコーティングは、1層もしくは複数層の積層体とすることができ、または1層もしくは複数層を積層体として形成することができ、または1層もしくは複数層のコーティングの量を低減して、同じ性能効果（例えば、耐水性、耐グリース性など）を達成することができる。関連した態様において、積層体は、生分解性および／または構成可能なヒートシールまたは接着剤を含むことがある。

【0119】

実施形態において、糖脂肪酸エステルを乳濁液として配合することがあり、乳化剤および使用量の選択は、組成物の性質および乳化剤が糖脂肪酸エステルの分散を促進する能力によって指示される。一態様において、乳化剤としては、水、緩衝剤、ポリビニルアルコール（PVOH）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、乳タンパク質、小麦グルテン、ゼラチン、プロラミン、ダイズタンパク質分離物、デンプン、加工デンプン、アセチル化多糖、アルギネート、カラギナン、キトサン、イヌリン、長鎖脂肪酸、ワックス、寒天、アルギネート、グリセロール、ガム、レシチン、ポロキサマー、モノグリセロール、ジグリセロール、リン酸モノナトリウム、モノステアレート、プロピレングリコール、洗浄剤、セチルアルコール、およびそれらの組合せを挙げることができるが、これらに限定されない。別の態様において、糖エステル：乳化剤の比は、約0.1：99.9、約1：99、約10：90、約20：80、約35：65、約40：60、および約50：50とすることができる。最終製品に望ましい性質に応じて比を変えてもよいことは、当業者にとって明らかであろう。

【0120】

実施形態において、糖脂肪酸エステルは、顔料（例えば、クレイ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、プラスチック顔料）、結合剤（例えば、デンプン、加工デンプン、ダイズタンパク質、ポリマー、ラテックス、ポリマー乳濁液、PVOH）、および添加剤（例えば、グリオキサール、グリオキサール化樹脂、ジルコニウム塩、ステアリン酸カルシウム、レシチンオレエート、ポリエチレン乳濁液、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ポリマー、アルギネート、ポリアクリレートガム、ポリアクリレート、殺微生物剤、油系消泡剤、シリコン系消泡剤、スチルベン、直接染料および酸性染料）に限定されないがこれらを含む、内部および表面サイジングのための1種または複数のコーティング成分（単独または組合せ）と組み合わせることができる。関連した態様において、そのような成分

10

20

30

40

50

は、微多孔性構造を建てる、光散乱表面を提供する、インキ受理性を改善する、光沢性を改善する、顔料粒子を結合する、コーティングを紙、ベースシート補強材に結合させる、顔料構造の細孔を埋める、感水性を低減する、オフセット印刷におけるウェットピックに抵抗する、ブレードスクラッチングを防止する、スーパーカレンダーリングにおける光沢性を改善する、発塵を低減する、コーティング粘度を調整する、保水を実現する、顔料を分散する、コーティング分散を維持する、コーティング／コーティング色剤の劣化を防止する、発泡を制御する、同伴空気およびコーティングクレーターを低減する、白さおよび明るさを増大させる、色および色合いを制御することに限定されないがこれらを含む1つまたは複数の特性をもたらしすることができる。最終製品に望ましい特性に応じて組合せを変えてもよいことは、当業者にとって明らかであろう。

10

【0121】

実施形態において、前記糖脂肪酸エステルを採用する方法が、1次／2次コーティング（例えば、シリコンベースの層、デンプンベースの層、クレベースの層、PLA層、PEI層など）を塗布するコストを下げるために使用されることがあり、必要な特性（例えば、耐水性、低表面エネルギーなど）を示す材料の層を設け、それによってその同じ特性を達成するのに必要な1次／2次層の量が低減される。一態様において、材料（例えば、ヒートシール可能な作用剤）を、SFAE層の上にコーティングすることができる。実施形態において、組成物は、フルオロカーボンおよびシリコンフリーである。

【0122】

実施形態において、組成物は、処理された生成物の機械的および熱的安定性の両方を高める。一態様において、表面処理は、約 -100°C ～約 300°C の温度で熱安定性である。別の関連した態様において、セルロースベースの材料の表面は、約 60° ～約 120° の水接触角を示す。別の関連した態様において、表面処理は、約 200°C ～約 300°C の温度で化学的に安定である。

20

【0123】

基材は、塗布前に（例えば、約 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ で）乾燥させることがあるが、改質組成物を用いて、例えば浸漬し、表面を組成物に1秒未満曝露できることによって処理することができる。基材を加熱して、表面を乾燥することができ、その後、改質された材料はすぐに使用できる状態である。一態様において、本明細書に開示される方法に従って、基材を、典型的に製紙工場で実施されるいずれか好適なコーティング／サイジング方法で処理することができる（例えば、全体として参照により本明細書に組み込まれるSmook, G., Surface Treatments, Handbook for Pulp & Paper Technologists, (2016), 4th Ed., Cpt. 18, pp. 293-309, TAPPI Press, Peachtree Corners, GA USAを参照のこと）。

30

【0124】

一部の用途では、材料を処理前に乾燥することがあるが、本開示を実施する際に材料の特別な調製は必要でない。実施形態において、開示されている方法を、フィルム、剛性容器、繊維、パルプ、ファブリックなどに限定されないがこれらを含むいずれかのセルロースベースの表面に使用することができる。一態様において、糖脂肪酸エステルまたはコーティング剤を、通常のサイズプレス（垂直、傾斜、水平）、ゲートロールサイズプレス、計量サイズプレス、カレンダーサイズ塗布、チューブサイジング、オンマシン、オフマシン、片面コーター、両面コーター、ショートドエル、同時両面コーター、ブレードまたはロッドコーター、グラビアコーター、グラビア印刷、フレキソ印刷、インキジェット印刷、レーザー印刷、スーパーカレンダーリング、およびそれらの組合せによって塗布することができる。

40

【0125】

供給源に応じて、セルロースは、紙、板紙、パルプ、軟材繊維、硬材繊維、またはそれらの組合せ、ナノセルロース、セルロースナノ繊維、ウィスカーまたはマイクロフィブリル、マイクロフィブリル化綿または綿ブレンド、セルロースナノ結晶、またはナノフィブリル

50

化セルロースとすることができる。

【0126】

実施形態において、糖脂肪酸エステル液体分散体の塗布量は、セルロース含有材料の少なくとも1つの表面を完全に被覆するのに十分な量である。例えば、実施形態において、糖脂肪酸エステル液体分散体は、容器の完全な外側表面、容器の完全な内部表面、もしくはそれらの組合せ、または原紙の片側もしくは両側に塗布されることがある。他の実施形態において、フィルムの完全な上部表面は、糖脂肪酸エステル液体分散体で被覆されることがあり、またはフィルムの完全な下側表面は、糖脂肪酸エステルコーティング、またはそれらの組合せで被覆されることがある。いくつかの実施形態において、機器／計器の穴は、液体分散体によって被覆されることがあり、または機器／計器の外表面は、糖脂肪酸エステル液体分散体、またはそれらの組合せによって被覆されることがある。実施形態において、糖脂肪酸エステル液体分散体の塗布量は、セルロース含有材料の少なくとも1つの表面を部分被覆するのに十分な量である。例えば、周囲雰囲気曝露される表面のみが、糖脂肪酸エステル液体分散体によって被覆され、あるいは周囲雰囲気曝露されない表面のみが、糖脂肪酸エステル液体分散体（例えば、マスキング）によって被覆される。当業者に明らかであるように、糖脂肪酸エステル液体分散体の塗布量は、被覆される材料の使用に依存することがある。一態様において、一方の表面は、糖脂肪酸エステル液体分散体でコーティングされることがあり、反対側の表面は、タンパク質、小麦グルテン、ゼラチン、プロラミン、ダイズタンパク質分離物、デンプン、加工デンプン、アセチル化多糖、アルギネート、カラギナン、キトサン、イヌリン、長鎖脂肪酸、ワックス、およびそれらの組合せに限定されないがこれらを含む作用剤でコーティングされることがある。関連した態様において、SFAEを完成紙料に添加することができ、ウェブ上の得られる材料には、SFAEの追加のコーティングが設けられていることがある。

【0127】

いずれか好適なコーティング方法は、方法のこの態様を実施する過程において塗布される様々な糖脂肪酸エステル液体分散体および／または乳濁液のいずれかを送達するために使用されることがある。実施形態において、糖脂肪酸エステル液体分散体の塗布方法は、浸漬、吹付け、塗装、印刷、およびこれらの方法のうちのいずれかの任意の組合せを単独で、または開示されている方法を実施するのに適応する他のコーティング方法とともに含む。

【0128】

例えば、糖脂肪酸エステルの濃度を上げることによって、本明細書に開示される組成物は、処理されているセルロースとより幅広く反応することができ、最終結果では、やはり改善された撥水／耐脂質特性が示される。しかし、必ずしもコート重量が高いほど、耐水性が増大するわけではない。一態様において、様々な触媒によって、より速い「硬化」が可能になって、特定の用途を満たすように糖脂肪酸エステルの品質を正確に調節する。

【0129】

処理されるセルロースの選択、糖脂肪酸エステル、ハロゲン化アシル、反応温度、および曝露時間が、最終製品のいずれか特定の用途に適するようにルーチンの実験法で最適化されることがある、方法のパラメータであることは、当業者にとって明らかであろう。

【0130】

誘導体化された材料は、当技術分野において公知である適切な試験を使用して画定および測定することができる変更された物理的特性を有する。疎水性については、分析プロトコルとしては、接触角測定および吸湿量を挙げることができるが、これらに限定されない。他の特性としては、剛性、WVTR、多孔度、引張強さ、基材分解の欠如、破裂および引裂特性が挙げられる。従うべき特定の標準化プロトコルは、米国材料試験協会によって定義されている（プロトコルASTM D7334-08）。

【0131】

表面の水蒸気および酸素などの様々なガスに対する透過性は、材料のバリア機能が增強されるように糖脂肪酸エステル液体分散体の塗布方法でも変更されることがある。透過性

10

20

30

40

50

を測定する標準ユニットは、バーラーであり、これらのパラメータを測定するプロトコルは、パブリックドメインでも入手可能である（水蒸気にはASTM規格F 2 4 7 6 - 0 5 および酸素にはASTM規格F 2 6 2 2 - 8）。

【0132】

実施形態において、本開示の手順に従って処理された材料は、微生物の攻撃下の環境における分解によって測定して、完全な生分解性を示す。

【0133】

フラスコ振盪法（ASTM E 1 2 7 9 - 8 9（2008））およびZahn-Wellens試験（OECD TG 302 B）を含めて様々な方法が、生分解性を画定および試験するのに利用可能である。

【0134】

ASTM D 6 4 0 0に限定されないがこれを含む様々な方法が、堆肥化可能性を画定および試験するのに利用可能である。

【0135】

本開示の方法による処理に適した材料としては、反応／結合に利用可能な表面をかなりの割合で有する、綿繊維、亜麻などの植物繊維、木質繊維、再生セルロース（レーヨンおよびセロファン）、部分アルキル化セルロース（セルロースエーテル）、部分エステル化セルロース（アセートレーヨン）、および他の改質セルロース材料など様々な形のセルロースが挙げられる。以上に述べたように、「セルロース」という用語は、これらの材料、ならびに同様の多糖構造および同様の特性を有する他のものをすべて含む。これらのうち、比較的新しい材料のマイクロファイブリル化セルロース（セルロースナノファイバー）（例えば、全体として参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4, 374, 702号、米国特許出願公開第2015/0167243号および同第2009/0221812号を参照のこと）が、本出願に特に適している。他の実施形態において、セルロースとしては、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ニトロセルロース（硝酸セルロース）、硫酸セルロース、セルロイド、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースナノ結晶、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、およびそれらの組合せを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0136】

本明細書に開示されるセルロースの改質は、その疎水性の増大に加えて、その引張強さ、柔軟性および剛性も高め、それによってその使用の範囲もさらに拡がることもある。本明細書に開示される改質セルロースからまたはそれを使用することによって作製された生分解性および部分生分解性製品はリサイクル可能および堆肥化可能な製品を含めてすべて、本開示の範囲内である。

【0137】

コーティング技術の利用可能な用途のうち、そのような品目としては、あらゆる目的のための容器、などの、紙、板紙、製紙用パルプ、カップ、蓋、箱、トレイ、剥離紙／ライナー、堆肥バッグ、買い物袋、パイプおよび導水管、食品用使い捨てカトラリー、皿およびビン、TVおよび携帯機器用のスクリーン、衣類（例えば、綿または綿ブレンド）、包帯、感圧ラベル、感圧テープ、女性用製品、ならびに避妊具などの身体上または体内で使用される医療機器、薬物送達装置などが挙げられるが、これらに限定されない。また、開示されるコーティング技術を、家具および室内装飾用品、野外キャンプ用具などにも使用することができる。

【0138】

以下の実施例は、本開示を説明するためのものであって、限定するものではないことを意図する。

【実施例】

【0139】

〔実施例1〕

糖脂肪酸エステル配合物

SEFOSE（登録商標）は室温で液体であり、ベンチトップ型引落装置を使用して、この材料を含有するすべてのコーティング／乳濁液を室温で塗布した。様々なコート重量を生み出すように、ロッドのタイプおよびサイズを変更した。

【0140】

配合物1

50mlのSEFOSE（登録商標）を、195mlの水および5グラムのカルボキシメチルセルロース（FINNFIX（登録商標）10；CP Kelco、Atlanta、GA）を含有する溶液に添加した。5000rpmにセットしたSilversonホモジナイザーを使用して、この配合物を1分間混合した。この乳濁液を、漂白硬材パルプで作製された50グラムのベースシート、および無漂白軟材から構成された80グラムのシートにコーティングした。両紙をオーブン（105℃）に15分間入れ、乾燥した。オーブンから取り出した後、シートを実験台に置き、各シートにピペットで水（室温）を10滴加えた。この試験のために選択されたベースシートは水の小滴を直ちに吸収するが、様々な量のSEFOSE（登録商標）でコーティングされたシートでは、コート重量が増加するにつれて耐水性のレベルが上昇していくことが見られた（表1を参照のこと）。

10

【0141】

表1. SEFOSE(登録商標)を用いたベースシートの結果

20

コート重量(g/m ²)	硬材ベース 50g の水 ホールドアウト(分)	軟材ベース 80g の水 ホールドアウト(分)
3.2	1	0.5
4.1	14	9
6.4	30	25
8.5	50	40
9.2	100+	100+

【0142】

耐水性は、重い方のシートでは不足し、シートが乾燥していなければ耐水性が達成されないことが観察された。

30

【0143】

配合物2

SEFOSE（登録商標）のカップストックへの添加：（これは、MFC処理なしの単層ストックであることに留意すること。ユーカリパルプで作製された板紙110グラム）。50グラムのSEFOSE（登録商標）を200グラムの5%加熱エチル化デンプン（Ethylex 2025）に添加し、ベンチトップ型カディミルを使用して、30秒間攪拌した。紙試料をコーティングし、オーブンに105℃で15分間入れた。10～15個の試験小滴を、板紙のコーティングされた側面に置き、水ホールドアウト時間を測定し、下記の表に記録した。未処理の板紙対照の水浸透は、瞬時であった（表2を参照のこと）。

40

【0144】

表 2. SEFOSE(登録商標)処理したカップストックの熱水の浸透

塗布量 (g/m ²)	熱水(80℃)が浸透するため に要した時間
2.3	0.05 時間
4.1	0.5 時間
6.2	1.2 時間
8.3	3.5 時間
9.6	約 16 時間

10

【0145】

配合物 3

純粋な SEFOSE（登録商標）を 45℃に温め、噴霧ビンに入れた。均一な噴霧を、前の例に列挙された紙ストック、ならびに一片の繊維板およびある量の綿布に適用した。水滴を試料に置くと、基材中への浸透が 30 秒以内に起こったが、しかし、オープン中、105℃で 15 分間乾燥した後、水滴が基材中に吸収される前に蒸発した。

【0146】

継続調査は、SEFOSE（登録商標）が耐油性およびグリース性コーティングに使用される化合物と相溶性がありうるかどうかに関係した。SEFOSE（登録商標）は、耐水性および剛性改善にとって有用である。剛性試験を行うために、板紙ストック 240 g を使用した。表 3 に、結果を示す。これらのデータは、単一のコート重量：5 グラム／平方メートルで得られたものであり、5 つの試料の平均が報告されている。結果は、本発明者らの V-5 Taber 剛性試験機モデル 150-E を用いて記録された Taber 剛性単位である。

20

【0147】

表 3. 剛性試験

試験試料	縦方向剛性	横方向剛性
対照板紙- コーティングなし	77.6	51.8
SEFOSE®	85.9	57.6
エルカ酸	57.9	47.4
塩化パルミトイル	47.7	39.5

30

【0148】

【実施例 2】

糖エステルのセルロース系基材への結合

SEFOSE（登録商標）がセルロース系材料に可逆的に結合しているかどうかを決定しようとして、純粋な SEFOSE（登録商標）を純粋なセルロースと 50：50 の比で混合した。SEFOSE（登録商標）を 300 ° F で 15 分間反応させ、混合物を塩化メチレン（非極性溶媒）または蒸留水で抽出した。試料を 6 時間還流し、試料の重量分析を実施した。

40

【0149】

表 4. セルロース系材料からの SEFOSE(登録商標)の抽出

試料	全質量	SEFOSE®量	抽出された SEFOSE®	保持された SEFOSE®(%)
CH ₂ Cl ₂	2.85	1.42	0.25	83%
H ₂ O	2.28	1.14	0.08	93%

50

【0150】

〔実施例3〕

セルロース系表面の調査

MFCを含む原紙と含まない原紙の走査型電子顕微鏡像は、より細孔の少ないベースが、表面に反応している防水剤がはるかに少なくて済む可能性をもつことを示す。図1～2は、未処理の中空隙率Whatman濾紙を示す。図1および2は、誘導体化剤が反応することができる曝露表面積が比較的広いことを示す。しかし、高多孔性シートには水が逃げ込む場所が十分あることも示される。図3および4は、リサイクルパルプで作製された紙をMFCでコーティングする前およびコーティングした後を突き合わせて比較したものを示す。（それらは、同じ試料の2つの倍率の図であり、画像の左側は明らかにMCFを含まない）。試験により、はるかに細孔の少ないシートの誘導体化は、長期水／蒸気バリア性能に対してより高い見込みを示すことがわかる。最後の2つの像は、対比のための、1枚の濾紙の平均「細孔」を撮影した精密なクローズアップおよびCNFコート紙を同様の倍率で撮影した精密なクローズアップである。

10

【0151】

上記のデータから、臨界点である、より多くの材料の添加によって、性能が対応して向上することが明らかになる。理論に拘泥されるものではないが、無漂白紙では反応がより速いようであり、これは、リグニンの存在が反応を促進させる可能性があることを示唆している。

【0152】

実は、SEFPOSE（登録商標）のような製品は液体であり、容易に乳化することができ、それを、製紙工場においてよく使用されるコーティング設備で機能するように容易に適合させることができることが示唆される。

20

【0153】

〔実施例4〕

「Phluphi」

液体SEFPOSE（登録商標）を漂白硬材繊維と混合および反応させて、防水性手漉きシートを生み出す様々な形を生成した。スクロースエステルをシート形成前にパルプと混合すると、その大部分は繊維とともに保持されることが見出された。十分な加熱および乾燥を行うと、脆くてふわふわしているが、非常に疎水性の手漉きシートが形成された。この例では、0.25グラムのSEFPOSE（登録商標）を、6リットルの水中で4.0グラムの漂白硬材繊維と混合した。この混合物を手動で攪拌し、水を標準の手漉きシート鑄型に注いだ。得られた繊維マットを取り出し、325°Fで15分間乾燥した。生成したシートは、著しい疎水性を示し、かつ繊維自体の間の水素結合を大幅に低減させた。（100度より大きい水接触角が観察された）。乳化剤を添加することができる。SEFPOSE（登録商標）と繊維は、約1：100～2：1とすることができる。

30

【0154】

その後の試験により、タルクはこれにおいて唯一の傍観物であり、追加の試験から外したことがわかる。

【0155】

〔実施例5〕

SEFPOSE（登録商標）コーティング特性に対する環境効果

スクロースエステルと繊維の反応機構をよりよく理解する試みとして、湿潤強さ樹脂が添加されているが、耐水性を有さない（サイジングを含まない）漂白クラフトシートに、低粘度コーティングを塗布した。コーティングはすべて、Brookfield粘度計を100rpmで使用し、測定して、250cps未満であった。

40

【0156】

SEFPOSE（登録商標）をEthylex 2025（デンプン）と乳化し、グラビアロールを介して紙に塗布した。比較のために、SEFPOSE（登録商標）をWestcote 9050 PVOHとも乳化した。図5に示すように、SEFPOSE（登録商標）

50

の二重結合の酸化は、酸化的な化学的性質を増強する熱および追加の化学的環境の存在によって増強される（表 5 も参照のこと）。

【 0 1 5 7 】

表 5. SEFOSE(登録商標)に対する環境効果(破損までの分数)

時間	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

10

【 0 1 5 8 】

【実施例 6】

不飽和脂肪酸鎖対飽和脂肪酸鎖の効果

SEFOSE（登録商標）を漂白軟材パルプと反応させ、乾燥して、シートを形成した。その後、 CH_2Cl_2 、トルエンおよび水で抽出して、パルプとの反応の程度を決定した。Soxhlet 抽出ガラス器具を使用して、少なくとも 6 時間抽出した。抽出の結果を表 6 に示す。

20

【 0 1 5 9 】

表 6. SEFOSE(登録商標)結合パルプの抽出

	水	CH_2Cl_2	トルエン
乾燥パルプの質量	8.772g	9.237g	8.090g
添加された SEFOSE®	0.85g	0.965g	0.798g
抽出量	0.007g	0.015g	0.020g

30

【 0 1 6 0 】

データにより、SEFOSE（登録商標）の本質的にすべてがシートに残っていることが示される。これをさらに検証するために、同じ手順をパルプ単独で実施し、結果から、パルプ 10 g 当たり約 0.01 g が得られたことがわかる。理論に拘泥されるものではないが、これは、完全に除去されていなかった残留パルプ化学薬品またはより可能性の高い抽出物として容易に説明することができる。

40

【 0 1 6 1 】

セルロースの純粋な繊維（例えば、Sigma Aldrich (St. Louis, MO) の α -セルロース）を使用して、実験を繰り返した。SEFOSE（登録商標）の負荷率レベルが繊維の質量の約 20 % 未満のままである限り、SEFOSE（登録商標）の質量の 95 % 超が繊維とともに保持され、極性溶媒でも非極性溶媒でも抽出されなかった。理論に拘泥されるものではないが、焼付け時間および温度を最適化すると、繊維とともに残留するスクロースエステルがさらに増強されることがある。

【 0 1 6 2 】

示されるように、データから、一般的には乾燥後に材料から SEFOSE（登録商標）を抽出できないことが明らかになる。一方、SEFOSE（登録商標）の代わりに、すべ

50

て飽和脂肪酸鎖を含む脂肪酸（例えば、Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) から入手可能なOLEAN（登録商標））が使用されると、（70℃以上の）熱水を使用して、材料中のOLEAN（登録商標）のほぼ100%を抽出することができる。OLEAN（登録商標）はSEFPOSE（登録商標）と同一であるが、唯一の変更は、不飽和脂肪酸が結合している（SEFPOSE（登録商標））代わりに、飽和脂肪酸が結合している（OLEAN（登録商標））点である。

【0163】

別の注目すべき態様は、複数の脂肪酸鎖が、セルロース、および構造中の2つの糖分子と反応性を示し、SEFPOSE（登録商標）が堅い架橋網目を生じ、紙、板紙、エアレイドおよび湿式不織布、ならびにテキスタイルなど繊維ウェブの強度改善が導かれることである。

10

【0164】

〔実施例7〕

耐水性を達成するためのSEFPOSE（登録商標）の添加

硬材と軟材の両方のクラフトパルプを使用して、2グラムおよび3グラムの手漉きシートを作製した。SEFPOSE（登録商標）を1%パルプスラリーに0.1%以上のレベルで添加し、水を排出し、手漉きシートを形成すると、SEFPOSE（登録商標）は繊維とともに保持され、耐水性を付与した。0.1%~0.4%のSEFPOSE（登録商標）では、水が表面上で数秒以下玉のようになった。SEFPOSE（登録商標）負荷が0.4%を超えると、1.5%より高い負荷率レベルに向けて、耐水性の時間が何分間に、次いで何時間に急速に増加した。

20

【0165】

〔実施例8〕

嵩高い繊維材料の製造

SEFPOSE（登録商標）をパルプに添加すると、繊維を軟化させ、それらの間の空間を増加させ、嵩高くなるように作用する。例えば、125g（乾燥状態）のパルプを含有する硬材パルプの3%スラリーを水切りし、乾燥すると、18.2立方センチメートルの体積を占めることがわかった。12.5gのSEFPOSE（登録商標）を、等量の125gの乾燥繊維を含有する同じ3%硬材パルプスラリーに添加した。水切りおよび乾燥時に、得られたマットは45.2立方センチメートルを占めた。

30

【0166】

30gの標準漂白硬材クラフトパルプ（Old Town Fuel and Fiber, LLC、Old Town、MEにより製造）を、60℃に温めておいたSEFPOSE（登録商標）とともに噴霧した。この4.3cm³を10,000rpmの碎解機に入れ、本質的に再パルプ化した。混合物を手漉きシート鑄型を通して注ぎ、105℃で乾燥した。得られた疎水性パルプは、8.1cm³の体積を占めた。この材料を2インチ角に裁断し、液圧プレスに入れ、圧力50トンを30秒間加えた。その四角の体積を大幅に低減したが、依然として圧力を加えない対照のために裁断された同じ2インチ角より50%高い体積を占めた。

【0167】

嵩および軟らかさの増加が観察されるだけでなく、水切りをしたときの強制再パルプ化マットによって、疎水性のすべてが保持された繊維マットが得られたことも重要である。この品質は、水が低表面エネルギーバリアを容易に「押し分けて」通って、シートに入り込むことはあり得ないという知見に加えて、価値がある。疎水性の単一脂肪酸鎖の結合は、この特性を示さない。

40

【0168】

理論に拘泥されるものではないが、これは、SEFPOSE（登録商標）がセルロースと反応しており、セルロース繊維の表面のOH基がその後の水素結合に関与するのにもはや利用不可能であるという追加の証拠を表す。他の疎水性材料が、初期の水素結合に干渉するが、再パルプ化時に、この影響は逆転され、セルロースのOH基は、再乾燥時に水素結

50

合に自由に関与する。

【0169】

[実施例9]

袋用紙試験データ

以下の表（表7）は、 $5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ をSEFOSE（登録商標）およびポリビニルアルコール（PVOH）の混合物を無漂白クラフト袋ストック（対照）にコーティングすることによって付与された特性を示す。また、市販の袋も参照のために含まれる。

【0170】

表7.袋用紙試験

紙のタイプ	カリパス (0.001 インチ)	引張 (ポンド/インチ ²)	破裂(psi)
試用袋(対照)	3.26	9.45	52.1
SEFOSE®を用いた試用袋	3.32	15.21	62.6
Sub サンドイッチ用袋	2.16	8.82	25.2
Home Depot 葉用袋	5.3	17.88	71.5

10

20

【0171】

表で見ることができるよう、対照原紙をSEFOSE（登録商標）およびPVOHでコーティングすると、引張および破裂は増加する。

【0172】

[実施例10]

湿潤／乾燥引張強さ

3グラムの手漉きシートを漂白パルプから作製した。以下により、SEFOSE（登録商標）の異なる添加レベルで湿潤および乾燥の引張強さが比較される。これらの手漉きシートでは、SEFOSE（登録商標）をいずれのコーティングにも乳化せず、それを単にパルプに混ぜ込み、他の化学的性質を加えることなく水切りしたことに留意すること（表8を参照のこと）。

30

【0173】

表8.湿潤/乾燥引張強さ

SEFOSE®負荷率	湿潤強さ(ポンド/インチ ²)	乾燥強さ(ポンド/インチ ²)
0%	0.29	9.69
0.5%	1.01	10.54
1%	1.45	11.13
5%	7.22	15.02

40

【0174】

湿潤強さについて5%の添加により、対照の乾燥強さをさほど下回らないことにも留意のこと。

【0175】

[実施例11]

8つ未満の飽和脂肪酸を含有するエステルの使用

50

8つ未満の脂肪酸がスクロース部分に結合して生成されたスクロースエステルを用いて、いくつかの実験を行った。SP50、SP10、SP01およびF20W (Sisterna、The Netherlands) の試料は、それぞれ50%、10%、1%、および本質的に0%のモノエステルを含有する。これらの市販の製品は、スクロースを飽和脂肪酸と反応させることによって作製され、したがって、さらに架橋するのに有用でなくなり、または同様の化学的性質にとって有用でなくなるが、乳化および撥水特性を調査する際に有用なものであった。

【0176】

例えば、10gのSP01を、10%加熱PvOH溶液中で10gのグリオキサールと混合した。混合物を200°Fで5分間「加熱」し、漂白硬材クラフトから作製された多孔性原紙に引落しにより塗布した。結果は、良好な疎水性を示す、紙の表面上にある架橋ワックス系コーティングであった。最低限の3g/m²を塗布した場合、得られた接触角は100°より大きかった。グリオキサールは、OH基を有する化合物で使用される周知の晶析装置であるので、この方法は、スクロース環の残りのアルコール基を基材または他のコーティング材料において利用可能なアルコール基と結合させることによって、かなり非反応性のスクロースエステルを表面に付着させるのに有望な手段である。

【0177】

[実施例12]

HSTデータおよび吸湿

SEFOSE (登録商標) 単独で、防水特性が観察されることを明らかにするために、多孔性Twins River (Matawaska、ME) 原紙を様々な量のSEFOSE (登録商標) (および乳化し、引落しにより塗布するPvOHまたはEthylex 2025) で処理し、Herculesサイズ試験でアッセイした。結果を表9に示す。

【0178】

表9. SEFOSE(登録商標)を用いた HST データ

HST(秒)	SEFOSE® 含浸量(g/m ²)	乳化剤(g/m ²)
<1	-	-
2.7	0g/m ²	2.7g/m ² PvOH
16.8	0g/m ²	4.5g/m ² Ethylex 2025
65	2.2g/m ²	2.3g/m ² Ethylex 2025
389.7	1.6g/m ²	1.6g/m ² PvOH
533	3.0g/m ²	4.0g/m ² PvOH
1480	5.0g/m ²	5.0g/m ² Ethylex 2025
2300+	5.0g/m ²	5.0g/m ² PvOH

【0179】

表9で見ることができるように、紙の表面に塗布されるSEFOSE (登録商標) の増加によって、(HST (単位秒) の増加によって示されるように) 耐水性が高まる。

【0180】

これは、飽和スクロースエステル生成物のコーティングを使用しても見ることができる。この具体的な例として、F20W (Sisterna、The Netherlands から入手可能) という製品は、4～8置換範囲の大部分の分子でモノエステル%が非常に低いと記載されている。F20W製品をPvOHとともに、それぞれ等量部使用して、安定な乳濁液を作製したとき、F20W製品の含浸量は、全コーティングの50%に過ぎないことに留意すること。したがって、含浸量が「0.5g/m²」と標識されている場合、同じ含浸量のPvOHも存在し、1.0g/m²の全含浸量が得られる。結果を表1

0 に示す。

【0181】

表 10. HST データ F20W

HST(秒)	Sisterna F20W 含浸量
<1	0
2.0	0.5g/m ²
17.8	1.7g/m ²
175.3	2.2g/m ²
438.8	3.5g/m ²
2412	4.1g/m ²

10

【0182】

やはり表 10 からわかるように、F 20 W の増加により、多孔性シートの耐水性が高まる。したがって、塗布されたスクロース脂肪酸エステル自体は、紙を耐水性にしている。

【0183】

耐水性は、単にセルロースとエステル結合を形成する脂肪酸の存在によるものではないため、軟材手漉きシート（漂白軟材クラフト）に SEFOSE（登録商標）を負荷し、パルプ中のセルロースとエステル結合を形成するオレイン酸をパルプに直接添加した。時間 0 における質量は、105℃のオーブンから取り出された手漉きシートの「絶乾」質量を表す。試料を、RH 50% で維持した調湿室に入れた。質量の変化を経時的に記録する（単位分）。結果を表 11 および 12 に示す。

20

【0184】

表 11. 吸湿 SEFOSE(登録商標)

時間(分)	2% SEFOSE®	30% SEFOSE®	対照
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

30

40

【0185】

50

表 12.吸湿オレイン酸

時間(時)	30%オレイン酸	50%オレイン酸	対照
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

【0186】

オレイン酸がパルプに直接添加され、エステル結合を形成する場合のここでの違いは、吸湿を大いに遅くすることに留意すること。対照的に、わずか2%SEFOSSE（登録商標）は吸湿を遅くし、より高い濃度では、SEFOSSE（登録商標）は遅くしない。したがって、理論に拘泥されるものではないが、SEFOSSE（登録商標）結合材料の構造は、単純な脂肪酸エステルおよびセルロースによって形成された構造だけで説明できるはずがない。

【0187】

[実施例13]

飽和SFAE

飽和エステルのクラスは室温でワックス状固体であり、飽和しているため、試料マトリックスまたはそれ自体と反応しにくい。高温（例えば、少なくとも40℃、試験したものすべて、65℃超）を使用すると、これらの材料は溶融し、液体として塗布することができ、次いで冷却および固化し、疎水性コーティングを形成する。あるいは、これらの材料を固体の形で乳化し、水性コーティングとして塗布して、疎水性の特徴を付与することができる。

【0188】

ここで示すデータは、様々な量の飽和SFAEでコーティングされた紙から得られたHST（Herculesサイズ試験）読取値を表す。

【0189】

Turner Falls紙から得られた#45の漂白硬材クラフトシートを試験コーティングに使用した。ガーレー多孔度は、約300秒測定し、かなり緊密なベースシートを表す。Mitsubishi Foods（日本）から得られたS-370を、コーティングする前にキサンタンガム（飽和SFAE配合物の質量の最大1%）と乳化した。

【0190】

飽和SFAE配合物のコート重量（1トン当たりポンド数）HST（1試料当たり4回測定の平均）。

【0191】

10

20

30

40

50

表 13

S-370 のコート重量 (1 トン当たりのポンド数)	HST (1 試料当たり 4 回の測定値の平均)
対照のみ #0	4 秒
#45	140 秒
#65	385 秒
#100	839 秒
#150	1044 秒
#200	1209 秒

10

【0192】

得られた実験データにより、限定された量の飽和 S F A E は、他の目的／用途に合わせて設計されたコーティングの耐水性を増強させることがあることも裏付けられる。例えば、飽和 S F A E を E t h y l e x デンプンおよびポリビニルアルコールベースのコーティングとブレンドすると、耐水性の増加がいずれの場合にも観察された。

【0193】

以下の実施例を、ガーレー多孔度が 18 秒である #50 の漂白リササイクルベースにコーティングした。

【0194】

100 グラムの E t h y l e x 2025 を固体 10 % (体積 1 リットル) で加熱し、10 グラムの S - 370 を熱いまま添加し、S i l v e r s o n ホモジナイザーを使用して混合した。一般的なベンチトップ型引落し装置を使用して、得られたコーティングを塗布し、紙を加熱ランプ下で乾燥した。

20

【0195】

300 # / トンのコート重量で、デンプン単独は、平均 H S T が 480 秒であった。同じコート重量のデンプンおよび飽和 S F A E の混合物では、H S T が 710 秒に増加した。

【0196】

十分なポリビニルアルコール (S e l v o l 205 S) を熱水に溶解して、10 % 溶液を形成した。この溶液を上記の同じ #50 紙にコーティングすると、150 ポンド / トンのコート重量で平均 H S T が 225 であった。この同じ溶液を使用して、S - 370 を添加すると、乾燥量基準で 90 % P V O H / 10 % S - 370 (すなわち、90 ml の水、9 グラムの P v O H、1 グラムの S - 370) を含有する混合物が形成された。平均 H S T は 380 秒に増加した。

30

【0197】

飽和 S F A E は、プロラミン (具体的には、ゼイン ; 全体として参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 7, 737, 200 号を参照のこと) と相溶性がある。前記特許の主題事項の商業生産に対する主な障壁の 1 つは、配合物が水溶性であることなので、飽和 S F A E の添加は、このような形で役に立つ。

【0198】

[実施例 14]

他の飽和 S F A E

飽和 S F A E ベースのコーティングのサイズプレス評価を、サイジングがなく、形成が比較的不十分である漂白軽量シート (約 35 #) で行った。加熱して、飽和 S F A E を乳化した E x c e v a l H R 3010 P v O H を使用して、すべての評価を行った。十分な飽和 S F A E を添加して、全固体の 20 % を占めた。S - 370 対 C - 1800 の試料 (M i t s u b i s h i F o o d s (日本) から入手可能) を評価することに焦点を当てた。これらのエステルは、対照よりうまく行われた。重要なデータの一部を表 14 に示す。

40

【0199】

50

表 14

	平均 HST	キット値
10%ポリ ビニルアルコール単独	38 秒	2
PVOH と S-370	85 秒	3
PVOH と C-1800	82 秒	5

【 0 2 0 0 】

飽和化合物は、キットの増加をもたらすように見え、S-370とC-1800は両方とも、HSTの増加が約100%であることに留意すること。

【 0 2 0 1 】

【実施例 15】

湿潤強さ添加剤

実験室試験により、スクロースエステルの化学的性質を、湿潤強さ添加剤として使用することを含めて様々な特性を達成するように調節できることがわかった。飽和基をスクロース（または他のポリオール）の各アルコール官能基に結合させることによって、スクロースエステルが作製されると、結果は、水に対して低混和性／溶解性である疎水性ワックス状物質である。これらの化合物をセルロース系材料に添加して、内部からまたはコーティングとして耐水性を付与することができるが、しかし、それらは、相互でも、試料マトリックスのいずれの部分とも化学的に反応しないので、溶媒、熱および圧力によって除去されやすい。

【 0 2 0 2 】

防水性およびより高いレベルの耐水性が望ましい場合、マトリックスにスクロースエステルを固定し、それに物理的手段による除去に高耐性をもたせる助けとなる酸化および／または架橋を達成することを目的として、不飽和官能基を含むスクロースエステルが作製され、セルロース系材料に添加されることがある。スクロースエステルの不飽和基の数およびサイズを調節することにより、耐水性を付与するのに最適ではない分子だがそれを用いて強度を付与するために架橋する手段が得られる。

【 0 2 0 3 】

ここに示すデータは、SEFOSE（登録商標）を漂白クラフトシートに様々なレベルで添加し、湿潤引張データを得ることによって取り出される。表中に示す百分率は、処理された70#の漂白紙のスクロースエステル（%）を表す（表15を参照のこと）。

【 0 2 0 4 】

表 15

SEFOSE® (%)	負荷	歪み/モジュラス
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
乾燥/未処理	22.67	

【 0 2 0 5 】

データは、不飽和スクロースエステルを紙に添加すると、負荷レベルが増加するにつれて、湿潤強さが増加する傾向を示している。乾燥引張は、シートの最大強度を基準点として示す。

【 0 2 0 6 】

【実施例 16】

酸塩化物を使用して、スクロースエステルを生成する方法

エステル交換を介して疎水性スクロースエステルを作製することに加えて、酸塩化物を、スクロースに類似した環構造を含むポリオールと直接反応させることによって、繊維物品において同様の疎水性を達成することができる。

【0207】

例えば、200グラムの塩化パルミトイル（CAS 112-67-4）を50グラムのスクロースと混合し、室温で混合した。混合した後、混合物を100°Fにし、その温度で終夜維持した（周囲圧力）。得られた材料をアセトンおよび脱イオン水で洗浄して、いずれの未反応または親水性の材料も除去した。C-13 NMRを使用して、残っている材料を分析すると、相当量の疎水性スクロースエステルが作製されたことがわかった。

【0208】

脂肪酸塩化物をセルロース系材料に添加すれば、疎水性を付与できることが示されてきたが（BT3および他）、反応自体は、放出された副生物のガス状HClが、周囲の材料の腐食を含めていくつかの問題をもたらし、労働者および周囲の環境に対して有害であるので、現場で望ましくない。塩酸の発生によりもたらされる1つの追加的な問題は、多く形成されるにつれて、すなわち多くのポリオール部位が反応するにつれて、繊維組成物が弱くなることである。塩化パルミトイルを、セルロースおよび綿材料とそれらの量を増加させながら、反応させた。疎水性が高まるにつれて、物品の強度が低下した。

【0209】

トウモロコシデンプン、カバノキ由来のキシラン、カルボキシメチルセルロース、グルコースおよび抽出ヘミセルロースを含めて、他の同様のポリオールのそれぞれ50グラムと反応させた200グラムのR-CO-クロリドを使用して、上記の反応を数回繰り返した。

【0210】

【実施例17】

剥離試験

剥離試験は、再現性のある角度として紙の表面からテープを剥離するために必要とされる力を測定するために、引張試験機の2つの顎部間にあるホイールを利用する（ASTM D1876；例えば、100 Series Modular Peel Tester、Test Resources、Shakopee、MN）。

【0211】

この作業には、Turners Falls紙（Turners Falls、MA）に由来して高ガーレー（600秒）を有する漂白クラフト紙を使用した。この#50ポンドのシートは、かなり緊密であるが極めて吸収性の高いシートを表す。

【0212】

#50ポンド紙を対照として15% Ethylexデンプンでコーティングすると、必要とされた（5つの試料の）平均力は、0.55ポンド／インチであった。Ethylexデンプンの25%の代わりにSEFOSE（登録商標）を使用した点以外は同じコーティング（したがって、25%の含浸量がSEFOSE（登録商標）であり、75%がやはりEthylexである）で処理すると、平均力は、0.081ポンド／インチに減少した。Ethylexの50%の代わりにSEFOSE（登録商標）を使用すると、必要とされた力は、1インチ当たり0.03ポンド未満に減少した。

【0213】

この紙の調製は、紙の引張強さを決定するTAPPI標準方法404に従う。

【0214】

最後に、同じ紙を、1トン当たり750ポンドの負荷率でS-370とともに使用した。これにより、シートの細孔をすべて効果的に埋め、完全な物理的バリアが形成する。確かに、これは平面でTAPPIキット12に合格する。この短時間の実験により、飽和SFAE変種を使用して、耐グリース性を得ることが可能であることが示される。

【0215】

【実施例18】

10

20

30

40

50

マイクロフィブリル化セルロースで作製された透明薄膜の処理

マイクロフィブリル化セルロースで作製された透明薄膜の上部表面および下部表面を、10%の塩化ラウロイルおよび90%のSEFOSE（登録商標）の溶液を含む組成物で処理する。薄膜の表面に組成物を噴霧した後、薄膜を約110℃に約5時間加熱する。試料を乾燥する。乾燥した後、試料を熱安定性および水接触角に関して評価する。

【0216】

【実施例19】

サトウキビセルロースで作製された食品トレーの処理

15cm×20cmの寸法を有する、リサイクル繊維で作製された食品トレーを、その食品接触（上部）表面上で、15%の臭化ミリストイルおよび85%のSEFOSE（登録商標）の溶液を含む組成物で処理する。トレーの表面（複数可）を組成物でコーティングした後、トレーを約140℃に約5時間加熱する。トレーを乾燥する。乾燥した後、トレーを、熱安定性、水吸収、および生分解性に関して評価する。

【0217】

他の使用

カップベースストックは、ロジンで濃密に処理すると、耐水性が増加することが見い出された。しかし、この板紙に関するガーレーは、50秒であることが見い出され、かなり多孔性の高い板紙を示している。この材料は、再パルプ化可能であり、水蒸気が急速に浸透し、材料を軟化させる。純粋なSEFOSE（登録商標）をこの板紙に塗布し、100℃のオーブン中で終夜乾燥した。得られる材料は、プラスチック様の感触をもち、完全に防水性であった。質量では、50%（wt/wt）セルロース／50%（wt/wt）SEFOSE（登録商標）であった。ガーレーは、高過ぎて測定できなかった。試料を7日間水中に入れることで、材料を著しく軟化させることはなかったが、グリーンハウスデータから、およそ150日間で生分解すると考えられる。一般のテープおよび糊は、この複合材料に粘着しない。

【0218】

ゼインが紙に耐グリース性を付与することが示されているため、飽和SFAEおよびゼインを用いた実験を実行した。飽和SFAEを2～5%添加したゼインの安定な水性分散体（水中で最大25%）を生成した。観察により、飽和SFAEが、配合物に耐水性（さらに耐グリース性）を付与することにより、ゼインを紙上に「封鎖」することが実証された。

【0219】

上記の実施例を参照しながら、本開示を説明してきたが、修正および変形が本開示の趣旨および範囲内に包含されることが理解されよう。したがって、本発明は、以下の特許請求の範囲によってのみ限定される。本明細書に開示される参考文献はすべて、それらの全体として参照により本明細書に組み込まれる。

10

20

30

40

50

【図面】
【図 1】

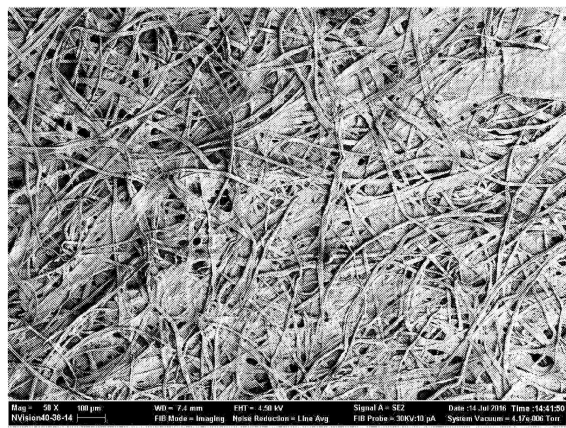


FIG. 1

【図 2】

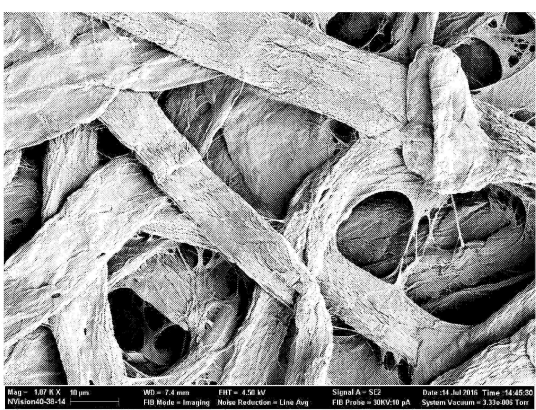


FIG. 2

10

20

30

40

50

【図 3】

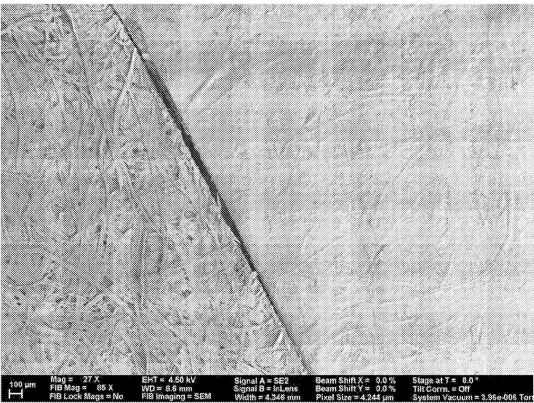


FIG. 3

【図 4】

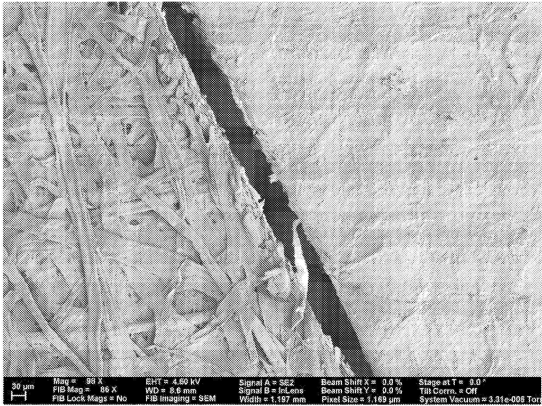


FIG. 4

【図 5】

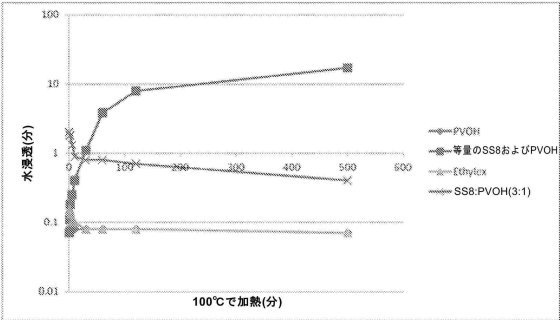


FIG. 5

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

D 2 1 H	27/00	(2006.01)	D 2 1 H	27/00	Z
D 2 1 H	19/10	(2006.01)	D 2 1 H	19/10	A
D 2 1 H	21/16	(2006.01)	D 2 1 H	21/16	
C 0 7 H	13/06	(2006.01)	C 0 7 H	13/06	
C 0 7 C	53/42	(2006.01)	C 0 7 C	53/42	

(74)代理人 100166268

弁理士 田中 祐

(74)代理人 100180231

弁理士 水島 亜希子

(74)代理人

有原 幸一

(72)発明者 スペンダー, ジョナサン

シンガポール共和国, シンガポール, ワン・ラッフルズ・プレイス, タワー 2, # 2 0 - 6 1, グリーンテック・グローバル・プライベート・リミテッド気付

(72)発明者 ビロドウ, マイケル・アルバート

シンガポール共和国, シンガポール, ワン・ラッフルズ・プレイス, タワー 2, # 2 0 - 6 1, グリーンテック・グローバル・プライベート・リミテッド気付

(72)発明者 ミハイル, サミュエル

シンガポール共和国, シンガポール, ワン・ラッフルズ・プレイス, タワー 2, # 2 0 - 6 1, グリーンテック・グローバル・プライベート・リミテッド気付

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 8 / 0 4 5 2 4 8 (WO, A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 9 C	1 / 0 0	-	3 / 1 2
C 0 9 D	1 / 0 0	-	2 0 1 / 1 0
D 2 1 B	1 / 0 0	-	1 / 3 8
D 2 1 C	1 / 0 0	-	1 1 / 1 4
D 2 1 D	1 / 0 0	-	9 9 / 0 0
D 2 1 F	1 / 0 0	-	1 3 / 1 2
D 2 1 G	1 / 0 0	-	9 / 0 0
D 2 1 H	1 1 / 0 0	-	2 7 / 4 2
D 2 1 J	1 / 0 0	-	7 / 0 0