

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 184**

51 Int. Cl.:

D21H 17/06 (2006.01)
B65D 43/02 (2006.01)
D21H 17/21 (2006.01)
D21H 17/24 (2006.01)
D21H 17/25 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)
D21H 19/34 (2006.01)
D21H 27/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2020** **PCT/IB2020/057167**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2021** **WO21019468**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2020** **E 20751302 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 4004284**

54 Título: **Recubrimientos que contienen hemicelulosa**

30 Prioridad:

31.07.2019 US 201962881305 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.08.2024

73 Titular/es:

GREENTECH GLOBAL PTE. LTD. (100.0%)
9 Raffles Place, Republic Plaza 1, 06-00
Singapore 048619, SG

72 Inventor/es:

BILODEAU, MICHAEL ALBERT y
MIKAIL, SAMUEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 977 184 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

Recubrimientos que contienen hemicelulosa

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se relaciona con una composición que comprende un material a base de celulosa unido a SFAE-hemicelulosa, el uso de SFAE-hemicelulosa en el recubrimiento de un material a base de celulosa, una composición que comprende un material a base de celulosa unido a SFAE-lignina, el uso de SFAE-lignina en el recubrimiento de un material a base de celulosa, un método para producir una tapa de vaso moldeada y un artículo de fabricación que comprende una tapa de vaso moldeada producida mediante este método.

10 **Información de los antecedentes**

En muchas aplicaciones de envasado de alimentos es importante proteger los alimentos del oxígeno, ya que la oxidación de compuestos aromáticos, compuestos grasos y vitaminas debido a la entrada de oxígeno reduce la calidad y/o el sabor del producto. Esto se puede hacer usando un material de barrera que tenga baja permeabilidad al oxígeno. Además, es deseable que el material sea flexible, mecánicamente resistente, transparente y de bajo coste. También pueden ser de gran importancia otras propiedades de barrera, tales como la barrera contra aromas y la barrera contra grasas.

- 15 Las hemicelulosas son polisacáridos que se biosintetizan en la mayoría de las plantas, donde actúan como material de matriz presente entre las microfibrillas de celulosa y como enlace entre la lignina y la celulosa. Las hemicelulosas se han usado comercialmente como agentes edulcorantes, espesantes y emulsionantes en los alimentos. Hasta ahora, la utilización no alimentaria de las hemicelulosas ha sido muy limitada.

- 20 La hemicelulosa interactúa con el líquido/la humedad y la permeabilidad del oxígeno, el aroma y la grasa aumenta con humedades relativas altas. La solubilidad en agua del material es una ventaja en los procedimientos de recubrimiento, pero puede ser un inconveniente para muchas aplicaciones de envasado.

- 25 Habitualmente, este problema se aborda en la industria revistiendo la hemicelulosa con algún tipo de material orgánico hidrófobo/fluorocarbonos, siliconas, que protegerían físicamente la hemicelulosa subyacente del agua/los lípidos del contenido, incluyendo la prevención de la absorción en los intersticios de las fibras, el flujo de grasa hacia los pliegues, o permitiendo la liberación de materiales adheridos. Por ejemplo, materiales tales como PVC/PEI/PE se usan habitualmente para este fin y se adhieren físicamente (es decir, se revisten por pulverización o se extruyen) sobre las superficies a tratar.

- 30 Sería deseable diseñar un recubrimiento de base biológica "verde" que fuera hidrófobo/lipófobo y compostable, que pudiera usarse con hemicelulosa, sin sacrificar la biodegradabilidad y/o la reciclabilidad de los productos elaborados a partir de la misma.

El documento WO 2014/125172 A1 está relacionado con estratificados piezosensibles y un método para producir los mismos.

- 35 El documento WO 2015/153542 A1 está relacionado con composiciones de recubrimiento que comprenden un éster de almidón de ácido graso.

El documento EP 2 757 194 A2 está relacionado con una tapa moldeada de pasta papelera con superficies interior y exterior no reticuladas y un procedimiento de fabricación de la misma.

Compendio de la invención

- 40 El problema subyacente a la presente invención se resuelve mediante el objeto de las reivindicaciones independientes adjuntas; se pueden tomar 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 a base de celulosa unido a SFAE-hemicelulosa, donde el SFAE y la hemicelulosa están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba una baja permeabilidad al oxígeno.

- 45 Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un segundo aspecto mediante el uso de SFAE-hemicelulosa en el recubrimiento de un material a base de celulosa, donde el recubrimiento de SFAE-hemicelulosa está unido al material a base de celulosa y donde el material a base de celulosa unido exhibe una baja permeabilidad al oxígeno.

- 50 En una realización del primer y segundo aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, 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

la composición está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido sea hidrófobo en comparación con el mismo material sin composición.

En una realización del primer y segundo aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, la composición de SFAE-hemicelulosa está unida de forma liberable o no liberable al material a base de celulosa.

- 5 En una realización del primer y segundo aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, el SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de hemicelulosa unido exhiba un ángulo de contacto con el agua igual o superior a 90°, donde el ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de hidrófobos secundarios y/o donde la composición comprende un contenido de hemicelulosa en % en peso seco de 1-99%.

- 10 Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un tercer aspecto mediante una composición que comprende un material a base de celulosa unido a SFAE-lignina, donde el SFAE y la lignina están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba resistencia al agua.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un cuarto aspecto mediante el uso de SFAE-lignina en el recubrimiento de un material a base de celulosa, donde el recubrimiento de SFAE-lignina está unido al material a base de celulosa y donde el material a base de celulosa unido exhibe resistencia al agua.

- 15 En una realización del tercer y cuarto aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, 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 tercer y cuarto aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, la composición de SFAE-lignina está unida de forma liberable o no liberable al material a base de celulosa.

- 20 En una realización del tercer y cuarto aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, el SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de lignina unido exhiba un ángulo de contacto con el agua igual o superior a 90°, donde el ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de hidrófobos secundarios.

- 25 En una realización del primer, segundo, tercer y cuarto aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, el material a base de celulosa se selecciona del grupo que consiste en papel, hojas de papel, cartón, pasta papelera, un envase de cartón para almacenar alimentos, papel pergamino, bases para pasteles, papel de estraza, papel/recubrimiento antiadherente, una bolsa para almacenar alimentos, una bolsa de la compra, una bolsa para envíos, una base para beicon, un material aislante, bolsitas de té, un recipiente para café o té, una bolsa de abono, un cubierto, un recipiente para bebidas frías o calientes, un vaso, una tapa, un plato, una botella de almacenamiento de líquidos carbonatados, tarjetas de regalo, una botella de almacenamiento de líquidos no carbonatados, una película para envolver alimentos, un contenedor de basura, un utensilio para manipular alimentos, una fibra de tela (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), un utensilio de almacenamiento y transporte de agua, un recipiente para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa exterior o pantalla para aparatos electrónicos, un mueble de interior o exterior, una cortina y una tapicería.

Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un quinto aspecto mediante un método para producir una tapa de vaso moldeada que comprende

- 35 a. aplicar una composición que contiene un SFAE y hemicelulosa a una hoja de papel plegable;
- b. secar dicha hoja plegada durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se adhiera a la hoja;
- c. colocar la hoja en un molde para tapas de vaso y dejar que la hoja se seque por completo; y
- d. opcionalmente calentar la tapa durante un tiempo adicional para conformar suficientemente la tapa y
- 40 e. donde el SFAE y la hemicelulosa están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba una baja permeabilidad al oxígeno.

En una realización del quinto aspecto, incluyendo cualquier 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 la composición está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido sea hidrófobo en comparación con el mismo material sin composición.

- 45 Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un sexto aspecto mediante un método para producir una tapa de vaso moldeada que comprende:

- a. aplicar una composición que contiene un SFAE y lignina a una hoja de papel plegable;
- b. secar dicha hoja plegada durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se adhiera a la hoja;
- c. colocar la hoja en un molde para tapas de vaso y dejar que la hoja se seque por completo; y
- 50 d. opcionalmente calentar la tapa durante un tiempo adicional para conformar suficientemente la tapa.

En una realización del sexto aspecto, incluyendo cualquier realización del mismo, el SFAE y la lignina están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba resistencia al agua.

En una realización del quinto y sexto aspecto, incluyendo cualquier realización de los mismos, el papel plegable está microabollonado.

- 5 Más específicamente, el problema subyacente a la presente invención se resuelve en un séptimo aspecto mediante un artículo de fabricación que comprende una tapa de vaso moldeada producida mediante el método según el quinto aspecto, incluyendo cualquier realización del mismo, o el método según el sexto aspecto, incluyendo cualquier realización del mismo.

- 10 En una realización del séptimo aspecto, incluyendo cualquier realización del mismo, dicho SFAE es saturado o insaturado.

- 15 La presente invención, según se define en las reivindicaciones, también se refiere a métodos para tratar un material celulósico con un recubrimiento que contiene hemicelulosa, incluyendo el tratamiento de materiales que contienen celulosa con una composición que proporciona una mayor hidrofobia y/o lipofobia mientras se mantiene la biodegradabilidad/reciclabilidad de los componentes celulósicos. Los métodos de la presente invención según se define en las reivindicaciones proporcionan la combinación de ésteres de ácido graso de sacárido (SFAE) con hemicelulosa y no requieren el uso de vehículos orgánicos, bases o catalizadores separados para unir dicho recubrimiento al material a base de celulosa. Las reacciones de unión se pueden aplicar a celulosa o materiales preformados.

- 20 En una realización de los diversos aspectos de la presente invención según se define en las reivindicaciones, 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 recubrimiento está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido sea hidrófobo en comparación con el mismo material sin recubrimiento.

Breve descripción de los dibujos

- 25 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 una SEM de papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (1070 aumentos).

La FIG. 3 muestra una comparación en paralelo de SEM de papel elaborado a partir de pasta papelera reciclada antes (izquierda) y después (derecha) del recubrimiento con celulosa microfibrilada (MFC) (27 aumentos).

- 30 La FIG. 4 muestra una comparación en paralelo de SEM de papel elaborado a partir de pasta papelera 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), rombos; SEFOSE® + PvOH a 1:1 (v/v), cuadrados; Ethylex (almidón), triángulos; SEFOSE® + PvOH a 3:1 (v/v), cruces.

Descripción detallada de la invención

- 35 Según se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno(a)" y "el/la" incluyen referencias en plural 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 ácido graso de sacárido y/o composiciones del tipo descrito en el presente documento que resultarán evidentes para los expertos en la técnica al leer esta divulgación, etc. .

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

- 45 Según se usan en el presente documento, "alrededor de", "aproximadamente", "sustancialmente" y "significativamente" serán entendidos por una persona de experiencia normal en la técnica y variarán en cierta medida dependiendo del contexto en el que se usen. Si existen usos del término que no estén claros para los expertos en la técnica dado el contexto en el que se usen, "alrededor de" y "aproximadamente" significarán 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.
- 50

En realizaciones de la presente invención como las definidas en las reivindicaciones, al tratar la celulosa con una combinación de éster de ácido graso de sacárido-hemicelulosa, el material resultante, entre otras cosas, se hace resistente a la alta humedad relativa. Estos ésteres de ácido graso de sacárido, por ejemplo, una vez retirados por

enzimas bacterianas, se digieren fácilmente como tales. La superficie derivada muestra una gran resistencia al calor, pudiendo soportar temperaturas de hasta 250°C, y puede ser más impermeable a los gases que el sustrato de base subyacente. Por lo tanto, el material es una solución ideal al problema de derivar la celulosa, en cualquier forma en la que se puedan emplear materiales que contengan celulosa.

- 5 Ventajas de los productos y métodos de la presente invención según se definen en las reivindicaciones incluyen que la composición de recubrimiento está formada por fuentes agrícolas renovables: sacáridos y aceites vegetales; es biodegradable; tiene un perfil de toxicidad bajo y es adecuada para el contacto con alimentos; se puede afinar para reducir el coeficiente de fricción de la superficie del papel/cartón (es decir, no hace que el papel sea demasiado deslizante para el procesamiento posterior o el uso final), incluso con altos niveles de resistencia al agua; puede usarse o no con equipos de emulsificación o agentes de emulsificación especiales; y es compatible con los programas tradicionales de reciclaje de papel: es decir, no presenta ningún impacto adverso en las operaciones de reciclaje, como lo hacen los papeles revestidos con polietileno, poli(ácido láctico) o cera.

- 10 Según se usa en el presente documento, "de base biológica" significa un material elaborado intencionadamente a partir de sustancias derivadas de organismos vivos (o que alguna vez estuvieron vivos). En un aspecto relacionado, un material que contenga al menos aproximadamente 50% de estas sustancias se considera de base biológica.

- 15 Según se usa en el presente documento, "unir", incluidas sus variaciones gramaticales, significa cohesionar o hacer que se cohesione esencialmente como una sola masa.

- 20 Según se usa en el presente documento, "celulósico" significa materiales naturales, sintéticos o semisintéticos que pueden moldearse o extruirse en objetos (por ejemplo, bolsas, hojas) o películas o filamentos, que pueden usarse para fabricar estos objetos o películas o filamentos, esto es, estructuralmente y funcionalmente similares 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 principal constituyente de la pared celular en la mayoría de las plantas, es celulósico.

- 25 Según se usa en el presente documento, "peso del 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.

Según se usa en el presente documento, "compostable" significa que estos productos sólidos son biodegradables en el suelo.

- 30 Según se usa en el presente documento, "impregnación de borde" significa la sorción de agua en una estructura de papel en el límite exterior de dicha estructura mediante uno o más mecanismos que incluyen, entre otros, penetración capilar en los poros entre fibras, difusión a través de fibras y enlaces, y difusión superficial sobre las fibras. En un aspecto relacionado, el recubrimiento que contiene éster de ácido graso de sacárido que se describe en el presente documento evita la impregnación de borde en los productos tratados. En un aspecto, existe un problema similar con la entrada de grasa/aceite en los pliegues que pueden estar presentes en el papel o en los productos de papel. Este "efecto de penetración de grasa en los pliegues" puede definirse como la sorción de grasa en una estructura de papel que se crea por doblado, prensado o aplastamiento de dicha estructura de papel.

- 35 Según se usa en el presente documento, "efecto", incluyendo sus variaciones gramaticales, significa impartir una propiedad particular a un material específico.

- 40 Según se usa en el presente documento, "hemicelulosa", incluyendo sus variaciones gramaticales, significa un heteropolímero (es decir, polisacáridos de matriz), tal como arabinoxilano, presente junto con la celulosa en casi todas las paredes celulares de plantas terrestres. Mientras que la celulosa es cristalina, fuerte y resistente a la hidrólisis, las hemicelulosas tienen una estructura amorfa y aleatoria. En una realización de la presente invención que se define en las reivindicaciones, un recubrimiento puede tener un contenido de hemicelulosa en % en peso seco de 1-99%, preferiblemente 30-90%, y lo más preferiblemente 60-90%, y un contenido de agente reticulante o agente hidrofobizante en % en peso seco de 0-30%, preferiblemente 0-20%, más preferiblemente 0-15%, especialmente 0-10%, y lo más preferiblemente 0-5%.

Según se usa en el presente documento, "hidrófobo" significa una sustancia que no atrae el agua. Por ejemplo, son hidrófobos las ceras, colofonias, resinas, ésteres de ácido graso de sacárido, dicetenos, gomas laca, acetatos de vinilo, PLA, PEI, aceites, grasas, lípidos, otros productos químicos repelentes del agua o sus combinaciones.

- 50 Según se usa en el presente documento, "hidrofobia" significa la propiedad de ser repelente al agua, tendiendo a repeler y no absorber agua.

Según se usa en el presente documento, "resistencia a los lípidos" o "lipofobia" significa la propiedad de ser repelente a los lípidos, tendiendo a repeler y no absorber lípidos, grasas y similares. En un aspecto relacionado, la resistencia a las grasas se puede medir mediante una prueba "3M KIT" o una prueba del estuche TAPPI T559.

- 55 Según se usa en el presente documento, "material que contiene celulosa" o "material a base de celulosa" significa una composición que consiste esencialmente en celulosa. Por ejemplo, este material puede incluir, entre otros, papel,

hojas de papel, cartón, pasta papelera, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, papel pergamino, una base para pasteles, papel de estraza, papel/recubrimiento antiadherente, una bolsa para almacenamiento de alimentos, una bolsa de la compra, una bolsa para envíos, una base para beicon, un material aislante, bolsitas de té, recipientes para café o té, una bolsa de abono, un cubierto, un recipiente para contener bebidas frías o calientes, un vaso, una tapa, un plato, una botella para almacenamiento de líquidos carbonatados, tarjetas de regalo, una botella para almacenamiento de líquidos no carbonatados, una película para envolver alimentos, un contenedor de basura, un utensilio para manipular alimentos, una fibra de tela (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), un utensilio para almacenar y transportar agua, bebidas alcohólicas o bebidas no alcohólicas, una carcasa exterior o pantalla para aparatos electrónicos, un mueble de interior o exterior, una cortina y una tapicería.

Según se usa en el presente documento, "papel antiadherente" significa una hoja de papel usada para evitar que una superficie pegajosa se adhiera prematuramente a un adhesivo o masilla. Los recubrimientos de la presente invención según se definen en las reivindicaciones se pueden usar para reemplazar o reducir el uso de silicio u otros recubrimientos para producir un material que tenga una energía superficial baja. La determinación de la energía superficial se puede lograr 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).

Según se usa en el presente documento, "liberable" con referencia al SFAE significa que el recubrimiento de SFAE, una vez aplicado, se puede retirar del material a base de celulosa (por ejemplo, se puede retirar manipulando las propiedades físicas). Según se usa en el presente documento, "no liberable" con referencia al SFAE significa que el recubrimiento de SFAE, una vez aplicado, está unido sustancialmente de manera irreversible al material a base de celulosa (por ejemplo, retirable por medios químicos).

Según se usa en el presente documento, "fibras en solución" o "pasta papelera" significa un material fibroso lignocelulósico preparado separando química o mecánicamente fibras de celulosa de madera, cultivos de fibras o papel residual. En un aspecto relacionado, cuando las fibras de celulosa se tratan mediante los métodos divulgados en el presente documento, las propias fibras de celulosa contienen ésteres de ácido graso de sacárido unidos como entidades aisladas, y donde las fibras de celulosa unidas tienen propiedades separadas y distintas de las fibras libres (por ejemplo, el material unido de pasta papelera- o fibra de celulosa- o nanocelulosa o celulosa microfibrilada-éster de ácido graso de sacárido no formaría enlaces de hidrógeno entre fibras tan fácilmente como las fibras no unidas).

Según se usa en el presente documento, "papel plegable" significa una hoja de celulosa que ha sido tratada de tal manera que tenga plasticidad (por ejemplo, puede deformarse sin perder integridad). Este papel puede contener microabollonado (es decir, pequeños pliegues que permiten que las formas se destaquen en relieve) o puede ser inherentemente moldeable (por ejemplo, FIBREFORM®, disponible en BillerudKornäs, SUECIA).

Según se usa en el presente documento, "reducible de nuevo a pasta papelera" significa elaborar un producto de papel o cartón adecuado para tritarlo hasta obtener una masa blanda y sin forma para su reutilización en la producción de papel o cartón.

Según se usa en el presente documento, "afinable", incluyendo sus variaciones gramaticales, significa ajustar o adaptar un procedimiento para lograr un resultado particular.

Según se usa en el presente documento, "ángulo de contacto con el agua" significa el ángulo medido a través de un líquido, donde una interfase 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 interactúan entre sí las moléculas de líquido y el sólido, en relación con la fuerza con la que interactúa cada una con las de su propio tipo. Sobre muchas superficies altamente hidrófilas, las gotículas de agua exhibirán 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 se puede obtener fácilmente usando un tensiómetro óptico (véase, por ejemplo, Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).

Según se usa en el presente documento, "permeabilidad al vapor de agua" significa transpirabilidad o la capacidad de un material textil para transferir humedad. Existen al menos dos métodos de medición diferentes. Uno de ellos, la prueba de MVTR (tasa de transmisión de vapor de humedad) según la norma ISO 15496, describe la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de una tela y, por tanto, el grado de transporte por transpiración al aire exterior. Las mediciones determinan cuántos gramos de humedad (vapor de agua) pasan a través de un metro cuadrado de tela en 24 horas (cuanto mayor sea el nivel, mayor es la transpirabilidad).

En un aspecto, se puede usar la prueba de apresto TAPPI T 530 Hercules (es decir, prueba de apresto para papel por resistencia a la tinta) para determinar la resistencia al agua. La resistencia a la tinta mediante el método Hercules se clasifica mejor como una prueba de medición directa del grado de penetración. Otros lo clasifican como una prueba de tasa de penetración. No existe una prueba que sea la mejor para "medir el apresto". 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 uso como prueba de apresto de control de fábrica para detectar con precisión cambios en el nivel de apresto. Ofrece

la sensibilidad de la prueba de flotación de tinta al mismo tiempo que proporciona resultados reproducibles, tiempos de prueba más cortos y determinación automática del punto final.

El apresto, medido por la resistencia a la permeación o absorción de líquidos acuosos en el papel, es una característica importante de muchos papeles. Son típicos de estos las bolsas, el cartón para envases, el papel de estraza, de escritura y algunas calidades para impresión.

Este método puede usarse para comprobar la producción de papel o cartón para usos finales específicos siempre que se haya establecido una correlación aceptable entre los valores de prueba y el rendimiento del uso final del papel. Debido a la naturaleza de la prueba y del penetrante, no necesariamente se correlacionará lo suficiente como para ser aplicable a todos los requisitos de uso final. Este método mide el apresto por tasa de penetración. Otros métodos miden el apresto por contacto superficial, penetración superficial o absorción. Las pruebas de apresto se seleccionan en función de la capacidad de simular los medios de contacto o absorción del agua en el uso final. Este método también se puede usar para optimizar los costos de utilización de productos químicos de apresto.

Según se usa en el presente documento, "permeabilidad al oxígeno" significa el grado en que un polímero permite el paso de un gas o fluido. La permeabilidad al oxígeno (D_k) de un material es 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) típicamente se encuentran dentro del intervalo $10-150 \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \text{ ml O}_2/(\text{s ml mm Hg})$). Se ha demostrado una relación semilogarítmica entre el contenido de agua del hidrogel y la permeabilidad al oxígeno (Unidad: unidad Barrer). The International Organization for Standardization (ISO) ha especificado la permeabilidad usando la unidad del SI hectopascal (hPa) para la presión. De ahí que $D_k = 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \text{ ml O}_2/(\text{s ml hPa})$). La unidad Barrer se puede convertir a hPa multiplicándola por la constante 0,75.

Según se usa en el presente documento, "biodegradable", incluyendo sus variaciones gramaticales, significa capaz de descomponerse especialmente en productos inocuos por la acción de seres vivos (por ejemplo, por microorganismos).

Según se usa en el presente documento, "reciclable", incluyendo sus variaciones gramaticales, significa un material que es tratable o que puede procesarse (con artículos usados y/o residuales) para que dicho material sea adecuado para su reutilización.

Según se usa en el presente documento, "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 6,4 cm cuadrados (1,0 pulgada cuadrada) de un material dado a una diferencia de presión de 12,4 cm (4,88 pulgadas) de agua (0,012 kg/cm^2 (0,176 psi)) de agua (ISO 5636-5:2003) (Porosidad). Además, para la rigidez, el "número de Gurley" es una unidad para una pieza de material mantenida verticalmente que mide la fuerza requerida para desviar dicho material una cantidad determinada (1 miligramo de fuerza). Estos 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 en que es hidrófilo o lipófilo, determinado calculando valores para las diferentes regiones de la molécula.

El método de Griffin para tensioactivos no iónicos descrito en 1954 funciona de la siguiente manera:

$$HLB = 20 * M_h / M$$

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 del HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipófila/hidrófoba, y un valor del HLB de 20 corresponde a una molécula completamente hidrófila/lipófila.

El valor del HLB se puede usar para predecir las propiedades tensioactivas de una molécula:

< 10 : Liposoluble (insoluble en agua)

> 10 : Hidrosoluble (insoluble en lípidos)

de 1,5 a 3: agente antiespumante

de 3 a 6: Emulsionante W/O (agua en aceite)

de 7 a 9: agente humectante y de extensión

de 13 a 15: detergente

de 12 a 16: emulsionante O/W (aceite en agua)

de 15 a 18: solubilizante o hidrótopo

En algunas realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácido graso de sacárido (o la composición que comprende dicho éster) según se divulgan en el presente documento pueden estar en el intervalo inferior. En otras realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácido graso de sacárido (o la composición que comprende dicho éster) según se divulgan en el presente documento pueden estar en intervalos medios a superiores.

Según se usa en el presente documento, "SEFOSE®" indica un éster de ácido graso de sacarosa elaborado a partir de aceite de soja (soyato) que está disponible comercialmente en Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) con el nombre comercial SEFOSE 1618U (véase polisoyato de sacarosa a continuación), que contiene uno o más ácidos grasos que son insaturados. Según se usa en el presente documento, "OLEAN®" indica un éster de ácido graso de sacarosa que está disponible de Procter & Gamble Chemicals que tiene la fórmula $C_{n+12}H_{2n+22}O_{13}$, donde todos los ácidos grasos están saturados.

Según se usa en el presente documento, "soyato" significa una mezcla de sales de ácidos grasos procedentes del aceite de soja.

Según se usa en el presente documento, "ácidos grasos de semillas oleaginosas" significa ácidos grasos procedentes de plantas, incluyendo, entre otras, soja, cacahuete, colza, cebada, Canola, semillas de sésamo, semillas de algodón, palmiste, semillas de uva, aceitunas, cártamo, girasoles, copra, maíz, cocos, linaza, avellanas, trigo, arroz, patatas, yuca, legumbres, semillas de camelina, semillas de mostaza y sus combinaciones.

Según se usa en el presente documento, "solidez en húmedo" significa la medida de qué tan bien la red de fibras que mantiene unido el papel puede resistir una fuerza de ruptura cuando el papel está húmedo. La solidez en húmedo se puede medir usando un dispositivo de solidez en húmedo de Finch de Thwing-Albert Instrument Company (West Berlin, Nueva Jersey). Donde la solidez en húmedo se consigue típicamente mediante aditivos de solidez en húmedo tales como Kymene, resinas catiónicas glioxiladas, resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliamina-epiclorhidrina, incluyendo resinas epoxídicas. En realizaciones, el material a base de celulosa revestido con SFAE que se divulga en el presente documento afecta a esta solidez en húmedo en ausencia de estos aditivos.

Según se usa en el presente documento, "húmedo" significa cubierto o saturado con agua u otro líquido.

En una realización de la presente invención que se define en las reivindicaciones, el método incluye unir 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 a base de celulosa bien con el éster de ácido graso de sacárido, bien con la emulsión o bien con ambos y exponer el material a base de celulosa en contacto a calor, radiación, un catalizador o una de sus combinaciones durante un tiempo suficiente para unir el éster de ácido graso de sacárido o el agente de recubrimiento al material a base de celulosa. En una realización, esta radiación puede incluir, entre otras, UV, IR, luz visible o una de sus combinaciones. En otro aspecto relacionado, la reacción se puede llevar a cabo a de temperatura ambiente (es decir, 25°C) a alrededor de 150°C, de alrededor de 50°C a alrededor de 100°C, o de alrededor de 60°C a alrededor de 80°C.

Además, la reacción de unión entre el SFAE y el material celulósico se puede llevar 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 un aspecto, la emulsión de éster de ácido graso de sacárido puede contener una mezcla de mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- u octaésteres. En otro aspecto, la emulsión puede contener proteínas, polisacáridos y lípidos, incluyendo, entre otros, proteínas de la leche (por ejemplo, caseína, proteína de suero y similares), glútenes de trigo, gelatinas, prolaminas (por ejemplo, zeínas de maíz), aislados de proteína de soja, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carrageninas, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, y sus combinaciones.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido o la emulsión se pueden mezclar con derivados epoxídicos de dichos ésteres (véase, por ejemplo, pat. de EE. UU. N° 9,096,773), donde estos derivados epoxídicos pueden funcionar, por ejemplo, como adhesivos.

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

En realizaciones de la presente invención según 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, incluyendo el hecho de que no se contempla acumulación de material usando el método que se divulga. En un aspecto relacionado, el tiempo de reacción es sustancialmente instantáneo (es decir, menos de 1 segundo). Además, el material resultante exhibe un bloqueo bajo.

De acuerdo con la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de todos los sacáridos, incluyendo mono-, di- 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 sus combinaciones, incluyendo que los restos de ácido graso pueden ser saturados, insaturados o una de sus combinaciones.

Sin pretender limitarse a ninguna teoría, la interacción entre el éster de ácido graso de sacárido y el material a base de celulosa puede ser mediante interacción iónica, hidrófoba, de van der Waals o unión covalente, o una de sus combinaciones. En un aspecto relacionado, la unión del éster de ácido graso de sacárido al material a base de 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 que el material a base de celulosa sea hidrófobo: es decir, la hidrofobia se logra en ausencia de la adición de ceras, colofonias, resinas, dicetenos, gomas laca, acetatos de vinilo, PLA, PEI, aceites, otros productos químicos repelentes de agua o sus combinaciones (es decir, hidrófobos secundarios), incluyendo que otras propiedades tales como, entre otras, el fortalecimiento, la rigidez y el volumen del material a base de celulosa se logra mediante la unión de éster de ácido graso de sacárido solo.

Una ventaja de la invención según se define en las reivindicaciones es que múltiples cadenas de ácido graso son reactivas con la celulosa y con las dos moléculas de sacárido en la estructura, por ejemplo, los ésteres de ácido graso de sacarosa que se divulgan dan lugar a una red de reticulación rígida, lo que conduce a mejoras de solidez en redes fibrosas tales como papel, cartón, telas no tejidas dispuestas por aire y dispuestas en húmedo, y materiales textiles. Típicamente, esto no se encuentra en otros productos químicos de apresto o de tratamiento hidrófobo. Los ésteres de ácido graso de sacárido que se divulgan en el presente documento también generan/aumentan la solidez en húmedo, una propiedad ausente cuando se usan muchos otros productos químicos resistentes al agua.

Otra ventaja es que los ésteres de ácido graso de sacárido que se divulgan suavizan las fibras, aumentando el espacio entre ellas, aumentando así el volumen sin aumentar sustancialmente el peso. Además, las fibras y los materiales a base de celulosa modificados como se divulga en el presente documento se pueden reducir de nuevo a pasta papelera. Además, por ejemplo, el agua no puede "empujarse" fácilmente más allá de la barrera de baja energía superficial hacia el interior de la hoja.

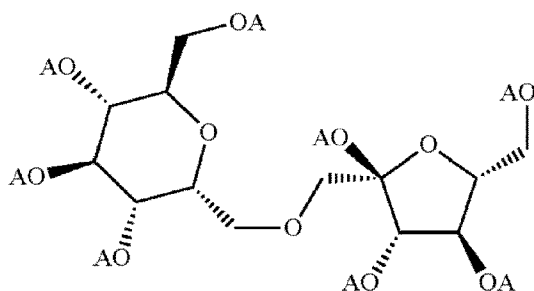
Los SFAE saturados típicamente son sólidos a temperaturas de procesamiento nominales, mientras que los SFAE insaturados típicamente son líquidos. Esto permite la formación de dispersiones estables uniformes de SFAE saturado en recubrimientos acuosos sin interacciones o incompatibilidades significativas con otros componentes del recubrimiento, que típicamente son 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 del recubrimiento se volverá hidrófoba cuando las partículas de SFAE saturado se fundan y se extiendan tras el calentamiento, el secado y la consolidación de la capa de recubrimiento. Se divulga un método para producir estructuras fibrosas voluminosas que conservan su solidez incluso cuando se exponen al agua. Generalmente, las suspensiones fibrosas que se secan forman estructuras densas que se descomponen fácilmente al exponerse al agua. Los productos de fibra formados elaborados usando el método que se divulga pueden incluir platos de papel, recipientes para bebidas (por ejemplo, vasos), tapas, bandejas para alimentos y envases que serían livianos, fuertes y resistentes a la exposición al agua y otros líquidos.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido se mezclan con poli(alcohol vinílico) (PvOH) para producir agentes de apresto para recubrimientos resistentes al agua. Según se divulga en el presente documento, se ha demostrado una relación sinérgica entre los ésteres de ácido graso de sacárido y el PvOH. Si bien se sabe en la técnica que el PvOH es en sí mismo un buen pelculígeno y forma fuertes enlaces de hidrógeno con la celulosa, no es muy resistente al agua, particularmente al agua caliente. En algunos aspectos, el uso de PvOH ayuda a emulsionar los ésteres de ácido graso de sacárido en un recubrimiento acuoso. En un aspecto, el PvOH proporciona una rica fuente de grupos OH para que los ésteres de ácido graso de sacárido se reticulen a lo largo de las fibras, lo que aumenta la solidez del papel, por ejemplo, particularmente la solidez en húmedo, y la resistencia al agua más allá de lo que es posible con PvOH solo. Para ésteres de ácido graso de sacárido saturados con hidroxilos libres en el sacárido, también se puede usar un agente reticulante tal como un dialdehído (por ejemplo, glioxal, glutaraldehído y similares).

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido comprenden o consisten esencialmente en ésteres de sacarosa de ácidos grasos. Se conocen y están disponibles muchos métodos para elaborar o proporcionar de otro modo los ésteres de ácido graso de sacárido de la presente invención, y se cree que todos estos métodos están disponibles para su uso dentro del amplio alcance de la presente invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, puede preferirse que los ésteres de ácido graso se sintetizen esterificando un sacárido con uno o más restos de ácido graso obtenidos a partir de semillas oleaginosas que incluyen, entre otras, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite Canola, aceite de cacahuete y sus mezclas.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido comprenden un resto de sacárido, incluyendo, entre otros, un resto de sacarosa, que ha sido sustituido por

un resto éster en uno o más de sus hidrógenos de hidroxilo. En un aspecto relacionado, los ésteres de disacáridos tienen la estructura de Fórmula I.

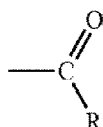


Fórmula I

donde "A" es hidrógeno, o de la Estructura I siguiente:

5

Estructura I



donde "R" es un resto alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, de alrededor de ocho a alrededor de 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 ácido graso de sacárido que se describen en el presente documento pueden ser mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- u octaésteres, y sus combinaciones, donde los grupos alifáticos pueden estar todos saturados o pueden contener grupos saturados y/o insaturados o sus combinaciones.

10

Grupos "R" adecuados incluyen cualquier forma de resto alifático, incluyendo los que contienen uno o más sustituyentes, que pueden estar presentes en cualquier carbono del 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 oligoméricos y poliméricos, por ejemplo restos sorbitán, polisorbitán y polialcohol. Ejemplos de grupos funcionales que pueden adjuntarse al resto alifático (o aromático) que comprende el grupo "R" incluyen, entre otros, grupos funcionales halógeno, alcoxi, hidroxilo, amino, éter y éster. En un aspecto, dichos restos pueden tener funcionalidades reticulantes. En otro aspecto, el SFAE puede estar reticulado a una superficie (por ejemplo, partículas de arcilla activada/pigmento). En otro aspecto, se pueden usar dobles enlaces presentes en el SFAE para facilitar reacciones sobre otras superficies.

15

20

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 sus combinaciones.

25

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

En realizaciones de la presente invención según 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 sus mezclas.

30

Más detalladamente, el almidón puede ser un almidón no modificado o un almidón que ha sido modificado mediante una modificación química, física o enzimática.

La modificación química incluye cualquier tratamiento de un almidón con una sustancia química que dé como resultado un almidón modificado (por ejemplo, material de PLA-almidón). Dentro de la modificación química se incluyen, entre otras, la despolimerización de un almidón, la oxidación de un almidón, la reducción de un almidón, la eterificación de un almidón, la esterificación de un almidón, la nitrificación de un almidón, el desengrasado de un almidón, la hidrofobización de un almidón, y similares. También se pueden preparar almidones modificados químicamente usando una combinación de cualquiera de los tratamientos químicos. Ejemplos de almidones químicamente modificados incluyen la reacción de anhídrido alquénilsuccínico, particularmente anhídrido octenilsuccínico, 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 hidroxietilalmidón; la reacción de hipoclorito con almidón para producir un almidón oxidado; la reacción de un ácido con almidón para producir un

35

40

almidón despolimerizado con ácido; el desengrasado de un almidón con un disolvente tal como metanol, etanol, propanol, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y similares, para producir un almidón desengrasado.

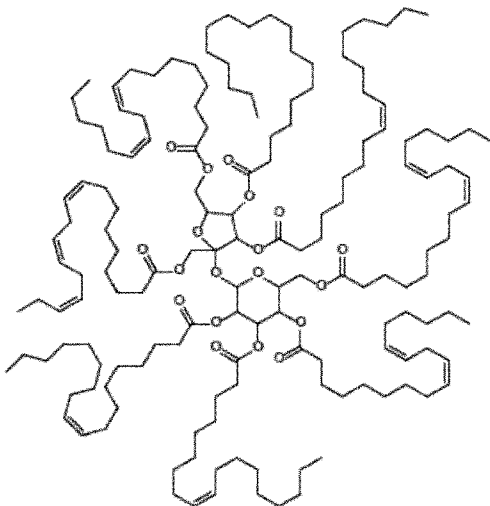
Los almidones físicamente modificados son almidones que se tratan físicamente de cualquier manera para proporcionar almidones físicamente modificados. Dentro de la modificación física se incluyen, entre otros, tratamiento térmico del almidón en presencia de agua, tratamiento térmico del almidón en ausencia de agua, fractura del gránulo de almidón por cualquier medio mecánico, tratamiento a presión del almidón para fundir los gránulos de almidón, y similares. También se pueden preparar almidones físicamente modificados usando una combinación de cualquiera de los tratamientos físicos. 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 ruptura de los gránulos; el tratamiento térmico de gránulos de almidón anhidros 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 almidones que se tratan enzimáticamente de cualquier manera para proporcionar almidones modificados enzimáticamente. Dentro de la modificación enzimática se incluyen, entre otras, 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. Se pueden preparar almidones modificados enzimáticamente usando una combinación de cualquiera de los tratamientos enzimáticos. Ejemplos de modificación enzimática del almidón incluyen la reacción de la enzima alfa-amilasa con almidón para producir un almidón despolimerizado; la reacción de la enzima desramificante alfa amilasa con almidón para producir un almidón desramificado; la reacción de una enzima proteasa con almidón para producir un almidón con contenido reducido de proteínas; la reacción de una enzima lipasa con almidón para producir un almidón con contenido reducido de lípidos; 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 ácido graso 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 alrededor de 8 y alrededor de 40 átomos de carbono.

Según se usan en el presente documento, los términos "ésteres de ácido graso 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 de éster de ácido graso de sacárido puede ser un material sustancialmente puro, esto es, puede comprender un compuesto que tiene un número dado de los grupos "A" sustituidos por solo una especie de resto de Estructura I (esto es, todos los grupos "R" son iguales y todos los restos de sacarosa están sustituidos en igual grado). También incluye una composición que comprende una combinación de dos o más compuestos de éster de ácido graso de sacárido, que difieren en sus grados de sustitución, pero 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 de los grupos "A", y donde los restos sustituyentes del grupo "R" se seleccionan independientemente entre dos o más grupos "R" de Estructura I. En un aspecto relacionado, los grupos "R" pueden ser iguales o diferentes, incluyendo que dichos ésteres de ácido graso de sacárido en una composición pueden ser iguales o diferentes (es decir, una mezcla de diferentes ésteres de ácido graso de sacárido).

Para las composiciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, la composición puede estar comprendida 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 polisoyato de sacarosa.



Un polisoyato de sacarosa (SEFOSE® 1618U)

Los ésteres de ácido graso de sacárido se pueden elaborar mediante esterificación con ácidos grasos sustancialmente puros mediante procedimientos de esterificación conocidos. También se pueden preparar mediante transesterificación usando sacárido y ésteres de ácido graso en forma de glicéridos de ácido graso derivados, por ejemplo, de fuentes naturales, por ejemplo, las que se encuentran en el aceite extraído de semillas oleaginosas, por ejemplo, aceite de soja. Reacciones de transesterificación que proporcionan ésteres de ácido graso de sacarosa usando glicéridos de ácido graso se describen, por ejemplo, en las Pat. EE. UU. N° 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 el documento WO1992004361 A1.

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

Según se mencionó anteriormente, los ésteres de ácido graso de sacarosa se pueden preparar mediante transesterificación de sacarosa a partir de materias primas de éster metílico que se han preparado a partir de glicéridos derivados de fuentes naturales (véase, por ejemplo, el documento 6,995,232). Como consecuencia de la fuente de los ácidos grasos, la materia prima utilizada para preparar el éster de ácido graso de sacarosa contiene una variedad 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 los ésteres de ácido graso de sacarosa obtenidos como producto elaborados a partir de esta fuente en la que los restos de sacarosa que comprenden el producto contendrán una mezcla de sustituyentes de restos éster, 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 proporción que refleja la materia prima usada para preparar el éster de sacarosa. Para ilustrar aún más este punto, los ésteres de sacarosa derivados del aceite de soja serán una mezcla de especies, que tienen estructuras del grupo "R" que reflejan que el aceite de soja comprende el 26% en peso de triglicéridos de ácido oleico ($R_3C-CH_2-CH=CH-[CH_2]_7-C(O)OH$), 49% en peso de triglicéridos de ácido linoleico ($H_3C-[CH_2]_3-[-CH_2-CH=CH]_2-[-CH_2-]_7-C(O)OH$), 11% en peso de triglicéridos de ácido linolénico ($H_3C-[-CH_2-CH=CH-]_3-[-CH_2-]_7-C(O)OH$) y 14% en peso de triglicéridos de diversos ácidos grasos saturados, como se describe en la Séptima Ed. del Merck Index. Todos estos restos de ácido graso están representados en los grupos "R" de los sustituyentes en el éster de ácido graso de sacarosa obtenido como producto. Por consiguiente, cuando en el presente documento se hace referencia a un éster de ácido graso de sacarosa como el producto de una reacción que emplea una materia prima de ácido graso derivada de una fuente natural, por ejemplo, soyato de sacarosa, se pretende que el término incluya todos los diversos constituyentes que se encuentran típicamente 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 ácido graso de sacárido que se divulgan pueden exhibir una baja viscosidad (por ejemplo, entre alrededor de 10 y 2000 centipoises 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 según se define en las reivindicaciones, el éster de ácido graso de sacárido y, en algunos aspectos, el éster de disacárido, se forma a partir de ácidos grasos que tienen más de alrededor de 6 átomos de carbono, de alrededor de 8 a 16 átomos de carbono, de alrededor de 8 a alrededor de 18 átomos de carbono, de alrededor de 14 a alrededor de 18 átomos de carbono, de alrededor de 16 a alrededor de 18 átomos de carbono, de alrededor de 16 a alrededor de 20 átomos de carbono, y de alrededor de 20 a alrededor de 40 átomos de carbono, en promedio.

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

En otras realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, un recubrimiento puede comprender entre alrededor de 0,9% y alrededor de 1,0%, alrededor de 1,0% y alrededor de 5,0%, alrededor de 5,0 y alrededor de 10%, alrededor de 10% y alrededor de 20%, alrededor de 20% y alrededor de 30%, alrededor de 40% y alrededor de 50% de éster de ácido graso de sacárido en peso del recubrimiento (peso/peso). En un aspecto

relacionado, el recubrimiento puede contener entre alrededor de 25% y alrededor de 35% de éster de ácido graso de sacárido en peso del recubrimiento (peso/peso).

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, el material a base de celulosa incluye, entre otros, papel, cartón, hojas de papel, pasta papelera, vasos, cajas, bandejas, tapas, papeles/recubrimientos antiadherentes, bolsas de abono, bolsas de la compra, bolsas para envíos, bases para beicon, bolsitas de té, material aislante, recipientes para café o té, tuberías y conductos de agua, cubiertos, platos y botellas desechables de calidad alimentaria, pantallas para TV y dispositivos móviles, ropa (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), vendajes, etiquetas piezosensibles, cinta piezosensible, productos femeninos y dispositivos médicos para usar sobre el cuerpo o dentro del mismo, 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 que se divulga se puede usar en muebles y tapicerías, equipos para acampar al aire libre y similares.

En un aspecto, los recubrimientos que se describen en el presente documento son resistentes a un pH en el intervalo de entre alrededor de 3 y alrededor de 9. En un aspecto relacionado, el pH puede ser de alrededor de 3 a alrededor de 4, de alrededor de 4 a alrededor de 5, de alrededor de 5 a alrededor de 7, de alrededor de 7 a alrededor de 9.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, se mezcla un derivado de ácido alcanoico con un éster de ácido graso de sacárido para formar una emulsión, donde la emulsión se usa para tratar el material a base de celulosa.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, el material que contiene celulosa generado mediante los métodos que se divulgan en el presente documento exhibe mayor hidrofobia 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 exhibe mayor lipofobia o resistencia a la grasa en relación con el material que contiene celulosa sin el tratamiento. En un aspecto relacionado adicional, el material que contiene celulosa tratado puede ser biodegradable, compostable y/o reciclable. En un aspecto, el material que contiene celulosa tratado es hidrófobo (resistente al agua) y lipófobo (resistente a la grasa).

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, el material que contiene celulosa tratado puede tener propiedades mecánicas mejoradas en comparación con ese mismo material sin tratar. Por ejemplo, las bolsas de papel tratadas mediante el procedimiento que se divulga en el presente documento muestran mayores resistencia al estallido, número de Gurley, resistencia a la tracción y/o energía de carga máxima. En un aspecto, la resistencia al estallido se aumenta en un factor de entre alrededor de 0,5 y 1,0 veces, entre alrededor de 1,0 y 1,1 veces, entre alrededor de 1,1 y 1,3 veces, entre alrededor de 1,3 y 1,5 veces. En otro aspecto, el número de Gurley aumentaba en un factor de entre alrededor de 3 y 4 veces, entre alrededor de 4 y 5 veces, entre alrededor de 5 y 6 veces y alrededor de 6 a 7 veces. En otro aspecto más, la deformación por tracción aumentaba en un factor de entre alrededor de 0,5 y 1,0 veces, entre alrededor de 1,0 y 1,1 veces, entre alrededor de 1,1 y 1,2 veces y entre alrededor de 1,2 y 1,3 veces. Y en otro aspecto, la energía de carga máxima aumentaba en un factor de entre alrededor de 1,0 y 1,1 veces, entre alrededor de 1,1 y 1,2 veces, entre alrededor de 1,2 y 1,3 veces y entre alrededor de 1,3 y 1,4 veces.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, el material que contiene celulosa es un papel de base que comprende celulosa microfibrilada (MFC) o nanofibras de celulosa (CNF) según se describe, por ejemplo, en la Pub. EE. UU. N° 2015/0167243, donde la MFC o CNF se añade durante el procedimiento de formación y el procedimiento 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 de base. En un aspecto relacionado, el papel de base se pone en contacto con el éster de ácido graso de sacárido que se describe anteriormente. En un aspecto relacionado adicional, el papel base puesto en contacto se pone además en contacto con un poli(alcohol vinílico) (PvOH). En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, el papel de base puesto en contacto resultante es resistente al agua y a los lípidos de forma afinable. En un aspecto relacionado, el papel de base resultante puede exhibir un valor de Gurley de al menos alrededor de 10-15 (es decir, resistencia al aire de Gurley (s/100 cc, 20 oz. cil.)), o al menos alrededor de 100, de al menos alrededor de 200 a alrededor de 350. En un aspecto, el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido puede ser un estratificado para una o más capas o puede proporcionar una o más capas como un estratificado 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 un aspecto relacionado, el estratificado puede comprender un termosellado o un adhesivo biodegradable y/o compostable.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido se pueden formular como emulsiones, donde la elección del agente emulsionante 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 un aspecto, los agentes emulsionantes pueden incluir, entre otros, agua, tampones, poli(alcohol vinílico) (PvOH), carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, glútenes de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteínas de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carrageninas, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono- y

diglicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y sus combinaciones. En otro aspecto, las proporciones de éster de sacárido:agente emulsionante pueden ser de alrededor de 0,1:99,9, de alrededor de 1:99, de alrededor de 10:90, de alrededor de 20:80, de alrededor de 35:65, de alrededor de 40:60 y de alrededor de 50:50. Será evidente para un experto en la técnica que las proporciones pueden variarse dependiendo de la propiedad o las propiedades deseadas para el producto final.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido se pueden combinar con uno o más componentes de recubrimiento para el apresto interno y superficial (solos o en combinación), incluyendo, entre otros, pigmentos (por ejemplo, arcilla, carbonato de calcio, dióxido de titanio, pigmento plástico), aglutinantes (p. ej., almidón, proteína de soja, emulsiones de polímeros, PvOH) y aditivos (p. ej., glioxal, resinas glioxaladas, sales de circonio, estearato de calcio, oleato de lecitina, emulsión de polietileno, carboximetilcelulosa, polímeros acrílicos, alginatos, gomas de poliácido, poliacrilatos, microbicidas, antiespumantes a base de aceite, antiespumantes a base de silicona, estilbenos, colorantes directos y colorantes ácidos). En un aspecto relacionado, estos componentes pueden proporcionar una o más propiedades, incluyendo, entre otras, construir una estructura porosa fina, proporcionar una superficie dispersante de luz, mejorar la receptividad de tinta, mejorar el brillo, unir partículas de pigmento, unir recubrimientos al papel, reforzar la hoja de base, rellenar los poros en la estructura del pigmento, reducir la sensibilidad al agua, resistir la captación de humedad en la impresión por transferencia, evitar que la cuchilla se raye, mejorar el brillo en el supercalandrado, reducir el polvo, ajustar la viscosidad del recubrimiento, proporcionar retención de agua, dispersar pigmentos, mantener la dispersión del recubrimiento, evitar el deterioro del recubrimiento/el 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 se pueden variar dependiendo de la propiedad o las propiedades deseadas para el producto final.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los métodos que emplean dichos ésteres de ácido graso de sacárido se pueden usar para reducir el coste de las aplicaciones del recubrimiento primario/secundario (por ejemplo, capa a base de silicona, capa a base de almidón, capa a base de arcilla), capa de PLA, capa de PEI y similares) proporcionando una capa de material que exhibe una propiedad necesaria (por ejemplo, resistencia al agua, baja energía superficial y similares), reduciendo así la cantidad de capa primaria/secundaria necesaria para lograr esa misma propiedad. En un aspecto, los materiales pueden revestirse sobre una capa de SFAE (por ejemplo, agentes termosellables). En realizaciones, la composición no contiene fluorocarbono ni silicona.

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, las composiciones aumentan la estabilidad tanto mecánica como térmica del producto tratado. En un aspecto, el tratamiento superficial es termoestable a temperaturas entre alrededor de -100°C y alrededor de 300°C. En un aspecto relacionado adicional, la superficie del material a base de celulosa exhibe un ángulo de contacto con el agua de entre alrededor de 60° y alrededor de 120°. En otro aspecto relacionado, el tratamiento superficial es químicamente estable a temperaturas de entre alrededor de 200°C y alrededor de 300°C.

El sustrato que puede secarse antes de la aplicación (por ejemplo, a alrededor de 80-150°C) puede tratarse con la composición modificadora sumergiéndolo, por ejemplo, y permitiendo que la superficie quede expuesta a la composición durante menos de 1 segundo. El sustrato se puede calentar para secar la superficie, después de lo cual el material modificado está listo para su uso. En un aspecto, según el método divulgado en el presente documento, el sustrato puede tratarse mediante cualquier procedimiento de recubrimiento/apresto adecuado que se lleva a cabo típicamente en una fábrica de papel (véase, por ejemplo, Smook, G., Surface Treatments en Handbook for Pulp & Paper Technologists, (2016), 4ª edición, Capítulo 18, págs. 293-309, TAPPI Press, Peachtree Corners, GA EE. UU. de A.).

No es necesaria una preparación especial del material para poner en práctica esta invención, aunque para algunas aplicaciones, el material puede secarse antes del tratamiento. En realizaciones, los métodos divulgados se pueden usar en cualquier superficie a base de celulosa, incluyendo, entre otras, una película, un recipiente rígido, fibras, pasta papelera, una tela o similares. En un aspecto, los ésteres de ácido graso de sacárido o los agentes de recubrimiento se pueden aplicar mediante una prensa de apresto convencional (vertical, inclinada, horizontal), una prensa de apresto de rodillos regulables, una prensa de apresto dosificadora, una aplicación de apresto por calandrado, apresto con tubo, una revestidora de un sola cara en la máquina o fuera de la máquina, una revestidora de doble cara, una revestidora de doble cara simultánea de corta duración, una revestidora de cuchilla o varilla, una revestidora por huecogrado, impresión por huecogrado, impresión flexográfica, impresión por inyección de tinta, impresión láser, supercalandrado, y sus combinaciones.

Dependiendo de la fuente, la celulosa puede ser papel, cartón, pasta papelera, fibra de madera blanda, fibra de madera dura, o sus combinaciones, nanocelulosa, nanofibras de celulosa, hebras o microfibrillas, microfibrilados, algodón o mezclas de algodón, nanocristales de celulosa o celulosa nanofibrilada.

En realizaciones de la presente invención según 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 de la presente invención según se define en las reivindicaciones, el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido se puede aplicar a la superficie exterior completa

de un recipiente, a la superficie interior completa de un recipiente, o una de sus combinaciones, o una o ambas caras de un papel de base. En otras realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, la superficie superior completa de una película puede estar cubierta por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o la superficie inferior completa de una película puede estar cubierta por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, la luz de un dispositivo/instrumento puede estar cubierta 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 de sus combinaciones. En una realización de la presente invención según se define en las reivindicaciones, 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, sólo aquellas superficies expuestas a la atmósfera ambiental están cubiertas por el recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido, o sólo 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 resultará evidente para un experto en la técnica, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de sacárido aplicada puede depender del uso del material a cubrir. En un aspecto, una superficie puede revestirse con un éster de ácido graso de sacárido y la superficie opuesta puede revestirse con un agente que incluye, entre otros, proteínas, glútenes de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carrageninas, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, y sus combinaciones. En un aspecto relacionado, el SFAE se puede añadir a una materia prima y al material resultante sobre la red se le puede proporcionar un recubrimiento adicional de SFAE.

Se puede usar cualquier procedimiento de recubrimiento adecuado para suministrar cualquiera de los diversos recubrimientos y/o emulsiones de éster de ácido graso de sacárido aplicados en el curso de la práctica de este aspecto del método. En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, procedimientos de recubrimiento con ésteres de ácido graso de sacárido incluyen inmersión, pulverización, pintura, impresión y cualquier combinación de cualquiera de estos procedimientos, solos o con otros procedimientos de recubrimiento adaptados para poner en práctica la presente invención según se define en las reivindicaciones.

Al aumentar la concentración de éster de ácido graso de sacárido, por ejemplo, la composición divulgada en el presente documento puede reaccionar más extensamente con la celulosa que se está tratando con el resultado neto de que nuevamente se exhiben características mejoradas de repelencia al agua/resistencia a lípidos. Sin embargo, los pesos de recubrimiento más altos no necesariamente se traducen en una mayor resistencia al agua. En un aspecto, diversos catalizadores podrían permitir un "curado" más rápido para ajustar con precisión la cantidad de éster de ácido graso de sacárido para satisfacer aplicaciones específicas.

Será evidente para un experto en la técnica que la selección de la celulosa a tratar, el éster de ácido graso de sacárido, la temperatura de reacción y el tiempo de exposición son parámetros del procedimiento que pueden optimizarse mediante experimentación habitual para adaptarse a cualquier aplicación particular para el producto final.

Los materiales derivados tienen propiedades físicas alteradas que pueden definirse y medirse usando pruebas apropiadas conocidas en la técnica. Para la hidrofobia, el protocolo analítico puede incluir, entre otros, 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 the American Society for Testing and Materials (protocolo ASTM D7334 - 08).

La permeabilidad de una superficie a diversos gases tales como vapor de agua y oxígeno también puede verse alterada por el procedimiento de recubrimiento con éster de ácido graso de sacárido a medida que se mejora la función de barrera del material. La unidad estándar de medición de la permeabilidad es el Barrer y los protocolos para medir estos parámetros también son de dominio público (estándar ASTM F2476-05 para vapor de agua y estándar ASTM F2622-8 para oxígeno).

En realizaciones de la presente invención según se define en las reivindicaciones, los materiales tratados según el procedimiento actualmente divulgado muestran una biodegradabilidad completa medida por la degradación en el medio ambiente bajo ataque de microorganismos.

Existen diversos métodos disponibles para definir y probar la biodegradabilidad, incluyendo el método del matraz agitado (ASTM E1279 - 89 (2008)) y la prueba de Zahn-Wellens (OCDE TG 302 B).

Existen diversos métodos disponibles para definir y probar la compostabilidad, incluyendo, entre otros, ASTM D6400.

Materiales adecuados para el tratamiento mediante el procedimiento de esta invención 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 (acetato de rayón) y otros materiales de celulosa modificada que tienen una porción sustancial de sus superficies disponibles para reacción/unión. Como se indicó 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 nuevo celulosa microfibrilada (nanofibra de celulosa) (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 4,374,702 y las pub. de EE. UU. N° 2015/0167243 y 2009/0221812) es particularmente adecuado para esta aplicación. En otras realizaciones, las

celulosas pueden incluir, entre otros, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, nitrocelulosa (nitrato de celulosa), sulfato de celulosa, celuloide, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, nanocristales de celulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, y sus combinaciones.

- 5 La modificación de la celulosa según se divulga en el presente documento, además de aumentar su hidrofobia, también puede aumentar su resistencia a la tracción, flexibilidad y rigidez, ampliando así aún más su espectro de uso. Todos los productos biodegradables y parcialmente biodegradables elaborados a partir de o mediante el uso de la celulosa modificada divulgada en esta solicitud están dentro del alcance de la divulgación, incluyendo los productos reciclables y compostables.
- 10 Entre las posibles aplicaciones de la tecnología de recubrimiento, estos artículos incluyen, entre otros, recipientes para todo uso, tales como papel, cartón, pasta papelera, vasos, tapas, cajas, bandejas, papeles/recubrimientos antiadherentes, bolsas de abono, bolsas de la compra, tuberías y conductos de agua, cubiertos, platos y botellas desechables de calidad alimentaria, pantallas para televisores y dispositivos móviles, ropa (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), vendajes, etiquetas piezosensibles, cinta piezosensible, productos femeninos y dispositivos
- 15 médicos que se usarán sobre el cuerpo o dentro de él, tales como anticonceptivos, dispositivos de administración de fármacos, y similares. Además, la tecnología de recubrimiento divulgada se puede usar en muebles y tapicerías, equipos para acampar al aire libre y similares.

Ejemplos

Ejemplo 1. Formulaciones de éster de ácido graso de sacárido.

- 20 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 arrastre de sobremesa. El tipo y tamaño de la varilla se variaron para crear un intervalo de pesos del recubrimiento.

Formulación 1

- 25 Se añadieron 50 ml de SEFOSE® a una solución 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 graduado a 5000 rpm durante 1 minuto. Esta emulsión se revistió sobre una hoja de base de 50 gramos hecha de pasta papelera de madera dura blanqueada y una hoja de 80 gramos compuesta por madera blanda sin blanquear. Ambos papeles se colocaron en un horno (105°C) durante 15 minutos para que se secaran. Al retirarlas del horno, las hojas se colocaron sobre la mesa del laboratorio y se aplicaron a cada hoja 10 gotas de agua (temperatura ambiente) mediante
- 30 una pipeta. Las hojas de base seleccionadas para esta prueba absorberían una gotícula de agua inmediatamente, mientras que las hojas revestidas con cantidades variables de SEFOSE® mostraban niveles crecientes de resistencia al agua a medida que aumentaba el peso del recubrimiento (véase la Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de hojas de base con SEFOSE®

Peso del recubrimiento g/m ²	Retención de agua en 50 g de base de madera dura (minutos)	Retención en 80 g de base 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 hoja más pesada y no se lograba resistencia al agua a menos que la hoja estuviera seca.

5 Formulación 2

Adición de SEFOSE® a material para vasos: (nótese que este es un material de una sola capa sin tratamiento de MFC. Cartón de 110 gramos hecho de pasta papelera de eucalipto). Se añadieron 50 gramos de SEFOSE® a 200 gramos de almidón etilado (Ethylex 2025) cocido al 5% y se agitaron usando un molino Kady de sobremesa durante 30 segundos. Se revistieron muestras de papel y se colocaron en el horno a 105°C durante 15 minutos. Se colocaron de 10 a 15 gotículas de prueba sobre la cara revestida del cartón y se midió el tiempo de retención de agua y se registró en la siguiente tabla. La penetración de agua en el control del cartón sin tratar era instantánea (véase la Tabla 2).

Tabla 2. Penetración de agua caliente para un material para vasos tratado con SEFOSE®

Cantidad aplicada g/m ²	Tiempo necesario 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

- 15 Se calentó SEFOSE® puro hasta 45°C y se colocó en una botella pulverizadora. Se aplicó un aerosol uniforme al material de papel enumerado en el ejemplo anterior, así como a un trozo de tablero de fibra y una cantidad de tela de algodón. Cuando se colocaron gotas de agua sobre las muestras, la penetración en el sustrato se producía en 30 segundos; sin embargo, después de secar en el horno durante 15 minutos a 105°C, las gotas de agua se evaporaban antes de ser absorbidas en el sustrato.
- 20 Continuó la investigación sobre si SEFOSE® podría ser compatible con compuestos usados para recubrimientos resistentes al aceite y la grasa. SEFOSE® es útil para la resistencia al agua así como para mejorar 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 con un solo peso del recubrimiento: presentándose 5 gramos/metro cuadrado con un promedio de 5 muestras. Los resultados están en unidades de rigidez de Taber registradas con el medidor de rigidez de Taber V-5
- 25 Modelo 150-E de los presentes inventores.

Tabla 3. Prueba de rigidez

Muestra probada	Rigidez en la dirección de la máquina	Rigidez en dirección transversal
Tablero 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 unía reversiblemente a un material celulósico, se mezcló SEFOSE® puro con celulosa pura en una proporción de 50:50. El SEFOSE® se dejó reaccionar durante 15 min a 149°C (300°F) y la mezcla se extrajo con cloruro de metileno (disolvente apolar) o agua destilada. Las muestras se pusieron a reflujo durante 6 horas y se llevó a cabo el análisis gravimétrico de las muestras.

Tabla 4. Extracción de SEFOSE® de material celulósico

Muestra	Masa total	Masa de SEFOSE®	SEFOSE® extraído	% 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 de base con y sin MFC ilustran cómo una base menos porosa tiene el potencial de requerir muchos menos agentes impermeabilizantes que reaccionen en la superficie. Las FIG. 1-2 muestran papel de filtro Whatman de porosidad media, sin tratar. Las FIG. 1 y 2 muestran la superficie específica relativamente alta expuesta para que reaccione un agente de derivación; sin embargo, también muestra una hoja muy porosa con mucho espacio para que escape el agua. Las FIG. 3 y 4 muestran una comparación en paralelo de papel fabricado con pasta papelera reciclada antes y después del recubrimiento con MFC. (Hay dos ampliaciones de las mismas muestras, obviamente sin MCF en el lado izquierdo de la imagen). Las pruebas muestran que la derivación de una hoja mucho menos porosa es más prometedora para el rendimiento de barrera de agua/vapor a largo plazo. Las dos últimas imágenes son sólo primeros planos tomados de un "poro" promedio en una hoja de papel de filtro, así como una ampliación similar de papel revestido con CNF para 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. Si pretender limitarse a ninguna teoría, la reacción parece ser más rápida con papeles sin blanquear, lo que sugiere que la presencia de lignina puede acelerar la reacción.

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

Ejemplo 4. "Phluphi"

- SEFOSE® líquido se mezcló y se hizo reaccionar con fibra de madera dura blanqueada para generar una variedad de formas de crear una hoja de prueba impermeable. Cuando el éster de sacarosa se mezclaba con pasta papelera antes de la formación de la hoja, se encontró que la mayor parte quedaba retenida con la fibra. Con suficiente calentamiento y secado, se formaba una hoja de prueba quebradiza y vellosa 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 escurrió en un molde para hojas de prueba estándar. La malla de fibras resultante se retiró y se secó durante 15 minutos a 163°C (325°F). La hoja producida exhibía una hidrofobia significativa así como una unión por enlaces de hidrógeno muy reducida entre las propias fibras. (Se observaba que el ángulo de contacto con el agua era superior a 100 grados). Se puede añadir un emulsionante. La relación de SEFOSE® a fibra puede ser de alrededor de 1:100 a 2:1.

Las pruebas posteriores muestran que el talco no intervenía en esto y quedaba fuera de pruebas adicionales.

Ejemplo 5. Efectos ambientales sobre las propiedades del recubrimiento con SEFOSE®

En un esfuerzo por comprender mejor el mecanismo de reacción de los ésteres de sacarosa con fibra, se aplicaron recubrimientos de baja viscosidad a una hoja de papel al sulfato blanqueada a la que se añadía resina de solidez en húmedo, pero sin resistencia al agua (sin apresto). Todos los recubrimientos tenían menos de 250 cps medidos usando un viscosímetro de Brookfield a 100 rpm.

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

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

SEFOSE®				
Tiempo 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 las cadenas de ácido graso insaturadas frente a las saturadas

Se hizo reaccionar SEFOSE® con pasta papelerera de madera blanda blanqueada y se secó para formar una hoja. Posteriormente, se realizaron extracciones con CH₂Cl₂, tolueno y agua para determinar el alcance de la reacción con la pasta papelerera. Las extracciones se realizaron durante al menos 6 horas usando cristalería de extracción Soxhlet. Los resultados de las extracciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Extracción de pasta papelerera unida a SEFOSE®

	Agua	CH ₂ Cl ₂	Tolueno
Masa de pasta papelerera 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

Los datos indican que esencialmente todo el SEFOSE® permanece en la hoja. Para verificar esto mejor, se llevó a cabo el mismo procedimiento sobre la pasta papelerera sola y los resultados muestran que se obtenían aproximadamente 0,01 g por 10 g de pasta papelerera. Sin pretender limitarse a ninguna teoría, esto podría fácilmente atribuirse a productos químicos residuales de la reducción a pasta papelerera o, más probablemente, a productos extractivos que no se habían retirado por completo.

Se usaron fibras puras de celulosa (p. ej., α -celulosa de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) y se repitió el experimento. Siempre y cuando los niveles de carga del SEFOSE® permanecieran por debajo de alrededor de 20% de la masa de las fibras, más de 95% de la masa de SEFOSE® se retenía con las fibras y no era extraíble con disolventes polares ni apolares. Sin pretender limitarse a ninguna teoría, optimizar el tiempo y la temperatura de horneado puede mejorar aún más los ésteres de sacarosa que quedan con las fibras.

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

Otro aspecto a destacar es que múltiples cadenas de ácido graso son reactivas con la celulosa, y con las dos moléculas de sacárido de la estructura, el SEFOSE® da lugar a una trama de reticulación rígida que conduce a mejoras de solidez en redes fibrosas tales como papel, cartón, telas no tejidas dispuestas por aire y en húmedo, y materiales textiles.

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

Se elaboraron hojas de prueba de 2 y 3 gramos usando pastas papeleras al sulfato tanto de madera dura como de madera blanda. Cuando se añadía SEFOSE® a la suspensión de pasta papeleras al 1% a un nivel de 0,1% o mayor y el agua se drenaba formando la hoja de prueba, SEFOSE® se retenía con las fibras, donde impartía resistencia al agua. De 0,1% a 0,4% de SEFOSE®, el agua goteaba sobre la superficie durante unos pocos segundos o menos. Después de que la carga de SEFOSE® superara 0,4%, el tiempo de resistencia al agua aumentaba rápidamente hasta minutos y a continuación hasta horas para niveles de carga superiores a 1,5%.

Ejemplo 8. Producción de material fibroso voluminoso.

La adición de SEFOSE® a pasta papeleras actúa ablandando las fibras, aumentando el espacio entre ellas aumentando el volumen. Por ejemplo, una suspensión al 3% de pasta papeleras de madera dura que contenía 125 g (en seco) de pasta papeleras se drenó, 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 pasta papeleras de madera dura al 3% que contenía un equivalente de 125 g de fibra seca. Al drenar el agua y secar, la malla resultante ocupaba 45,2 centímetros cúbicos.

Se rociaron 30 g de pasta papeleras al sulfato de madera dura blanqueada estándar (producida por Old Town Fuel and Fiber, LLC, Old Town, ME) con SEFOSE® que se había calentado hasta 60°C. Estos 4,3 cm³ se colocaron en un desintegrador a 10.000 rpm y esencialmente se redujeron de nuevo a pasta papeleras. La mezcla se vertió a través de un molde para hojas de prueba y se secó a 105°C. La pasta papeleras hidrófoba resultante ocupaba un volumen de 8,1 cm³. Se cortó un cuadrado de 5 cm (2 pulgadas) de este material y se colocó en una prensa hidráulica con 50 toneladas de presión aplicada durante 30 segundos. El volumen del cuadrado se redujo significativamente pero todavía ocupaba 50% más de volumen que el mismo corte cuadrado de 5 cm (2 pulgadas) para el control sin aplicación de presión.

Es significativo que no sólo se observe un aumento en el volumen y la suavidad, sino que una malla reducida de nuevo a pasta papeleras forzosamente, cuando se drenaba el agua, daba como resultado una malla de fibra en la que se retenía toda la hidrofobia. Esta cualidad, además de las observaciones de que el agua no puede "empujarse" fácilmente más allá de la barrera de baja energía superficial hacia la hoja, es valiosa. La ligazón de cadenas simples hidrófobas de ácidos grasos no exhibe esta propiedad.

Sin pretender limitarse a ninguna teoría, esto representa evidencia adicional de que SEFOSE® está reaccionando con la celulosa y que los grupos OH sobre la superficie de las fibras de celulosa ya no están disponibles para participar en los enlaces de hidrógeno posteriores. Otros materiales hidrófobos interfieren con los enlaces de hidrógeno iniciales, pero al reducirlos de nuevo a pasta papeleras, este efecto se invierte y los grupos OH sobre la celulosa quedan libres para participar en los enlaces de hidrógeno al volver a secar.

Ejemplo 9. Datos de prueba de papel para bolsas

La siguiente tabla (Tabla 7) ilustra las propiedades impartidas al recubrir 5-7 g/m² con una mezcla de SEFOSE® y poli(alcohol vinílico) (PVOH) sobre un material para bolsas al sulfato sin blanquear (control). También se incluyen como referencia bolsas comerciales.

Tabla 7. Pruebas de papel para bolsas

Tipo de papel	Calibre (0,0025 cm) (0,001 pulgadas)	Tracción kg/cm ² (lb/pulg ²)	Estallido kg/cm ² (psi)
Bolsa experimental (control)	8,2 (3,26)	0,66 (9,45)	3,7 (52,1)
Bolsa experimental con SEFOSE®	8,4 (3,32)	1,06 (15,21)	4,4 (62,6)
Bolsa de Sub Sandwich	5,49 (2,16)	0,62 (8,82)	1,8 (25,2)
Bolsa para hojas de Home Depot	13,5 (5,3)	1,26 (17,88)	5,2 (71,5)

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

5 Ejemplo 10. Resistencia a la tracción en seco/húmedo

Se elaboraron hojas de prueba de 3 gramos a partir de pasta papelera blanqueada. A continuación, se compara la resistencia a la tracción en húmedo y en seco a diferentes niveles de adición de SEFOSE®. Nótese que con estas hojas de prueba, SEFOSE® no se emulsionaba en ningún recubrimiento, simplemente se mezclaba en la pasta papelera y se drenaba sin añadir ningún otro producto químico (véase la Tabla 8).

10 Tabla 8. Resistencia a la tracción en húmedo/seco

Carga de SEFOSE®	Resistencia en húmedo kg/cm ² (lb/pulg. ²)	Resistencia en seco kg/cm ² (lb/pulg. ²)
0%	0,02 (0,29)	0,68 (9,69)
0,5%	0,07 (1,01)	0,74 (10,54)
1%	0,10 (1,45)	0,78 (11,13)
5%	0,51 (7,22)	1,06 (15,02)

Nótese además que la adición de 5% para la solidez en húmedo no está muy por debajo de la solidez en seco del control.

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

- 15 Se llevaron a cabo varios experimentos con ésteres de sacarosa producidos que tenían menos de 8 ácidos grasos ligados 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. Si bien estos productos disponibles comercialmente se elaboran haciendo reaccionar sacarosa con ácidos grasos saturados, relegándolos así a menos útiles para una mayor reticulación o químicas similares, han sido útiles para examinar las propiedades de emulsificación y repelencia al agua.
- 20 Por ejemplo, se mezclaron 10 g de SP01 con 10 g de glioxal en una solución de PvOH cocido al 10%. La mezcla se "coció" a 93,3°C (200°F) durante 5 minutos y se aplicó mediante arrastre a un papel de base poroso hecho de madera dura al sulfato blanqueada. El resultado era una capa cerosa reticulada sobre la superficie del papel que exhibía buena hidrofobia. Cuando se aplicaba un mínimo de 3 g/m², el ángulo de contacto resultante era superior a 100°. Dado que el glioxal es un cristallizador bien conocido usado en compuestos que tienen grupos OH, este método es un medio
- 25 potencial para fijar ésteres de sacarosa bastante poco reactivos a una superficie uniendo grupos alcohol sobrantes en el anillo de sacarosa con un grupo alcohol que se hace disponible 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, papel de base poroso de Twins River (Matawaska, ME) se trató con diversas cantidades de SEFOSE (y PvOH o Ethylex 2025 para emulsionar, aplicado mediante arrastre) y se analizó mediante la prueba de apresto de Hercules. 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 se puede observar en la Tabla 9, el aumento de SEFOSE® aplicado a la superficie del papel conducía a un aumento de la resistencia al agua (como se muestra por el aumento de HST en segundos).

- 10 Esto también puede observarse usando recubrimientos de un producto de éster de sacarosa saturado. Para este ejemplo particular, el producto F20W (disponible en Sisterna, Países Bajos) se describe como un monoéster de % muy bajo con la mayoría de las moléculas en el intervalo de 4-8 sustituciones. Nótese que la captación del producto F20W es solo 50% del recubrimiento total, ya que se emulsionaba con PvOH usando partes iguales de cada uno para formar una emulsión estable. Entonces, cuando la captación tiene la etiqueta "0,5 g/m²" también existe la misma
- 15 captación de PvOH, lo que da una captación total de 1,0 g/m². Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos de HST F20W.

HST-segundos	Captación de F20W de Sisterna
<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 observarse en la Tabla 10, nuevamente, el aumento de F20W aumenta la resistencia al agua de la hoja porosa. Por lo tanto, el propio éster de ácido graso de sacarosa aplicado hace que el papel sea resistente al agua.

- 5 Que la resistencia al agua no se deba simplemente a la presencia de un ácido graso que forma un enlace éster con la celulosa, se cargaron hojas de prueba de madera blanda (pasta papelera al sulfato de madera blanda blanqueada) con SEFOSE® y el ácido oleico se añadió directamente a la pasta papelera, donde el ácido oleico forma un enlace éster con la celulosa en la pasta papelera. La masa en el tiempo cero representa la masa "exenta de humedad" de las hojas de prueba sacadas del horno a 105°C. Las muestras se colocaron en una cámara con humedad controlada mantenida al 50% de humedad relativa. El cambio de masa se anota con el tiempo (en minutos). Los resultados se muestran en las Tablas 11 y 12.

Tabla 11. Absorción de Humedad SEFOSE®.

Tiempo (minutos)	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

10

Tabla 12. Absorción de humedad 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 Nótese la diferencia aquí cuando el ácido oleico se añade directamente a la pasta papelera formando un enlace éster que ralentiza enormemente la absorción de humedad. En cambio, sólo 2% de SEFOSE® ralentiza la absorción de humedad, en concentraciones más altas, SEFOSE® no lo hace. Como tal, aunque sin pretender limitarse a ninguna teoría, la estructura del material unido a SEFOSE® no puede explicarse simplemente por la estructura formada por ésteres de ácido graso 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 la 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 se pueden aplicar como un líquido que a continuación se enfría y se solidifica formando un recubrimiento hidrófobo. Alternativamente, estos materiales pueden emulsionarse en forma sólida y aplicarse como un recubrimiento acuoso para impartir características hidrófobas.

- 5 Los datos que se muestran aquí representan lecturas de HST (prueba de apresto de Hercules) obtenidas de papeles revestidos con cantidades variables de SFAE saturados.

Para los recubrimientos de prueba se usó una hoja de madera dura al sulfato blanqueada nº 45 obtenida de papel de Turner Falls. La porosidad de Gurley medía aproximadamente 300 segundos, lo que representa una hoja base bastante apretada. S-370 obtenido de Mitsubishi Foods (Japón) se emulsionó con goma xantana (hasta 1% de la masa de formulación de SFAE saturado) antes del recubrimiento.

- 10 Peso del recubrimiento de la formulación de SFAE saturado [kg por tonelada (libras por tonelada)] HST (promedio de 4 mediciones por muestra).

Tabla 13

Peso del recubrimiento de S-370 (libras por tonelada)	HST (promedio de 4 mediciones por muestra)
Control solo nº 0	4 segundos
nº 45	140 segundos
nº 65	385 segundos
nº 100	839 segundos
nº 150	1044 segundos
nº 200	1209 segundos

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

Los siguientes ejemplos se revistieron sobre una base reciclada blanqueada nº 50 con una porosidad Gurley de 18 segundos.

- 20 Se cocieron 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 arrastre de sobremesa común y los papeles se secaron bajo lámparas de calor.

A un peso de recubrimiento de nº 300/tonelada, el almidón solo tenía un HST promedio de 480 segundos. Con el mismo peso de recubrimiento de la mezcla de almidón y SFAE saturado, el HST aumentaba hasta 710 segundos.

- 25 Se disolvió suficiente poli(alcohol vinílico) (Selvol 205S) en agua caliente para lograr una solución al 10%. Esta solución se revistió sobre el mismo papel nº 50 descrito anteriormente y tenía un HST promedio de 102 a 68 kg/tonelada de peso de recubrimiento (225 a 150 libras/tonelada de peso de recubrimiento). Usando esta misma solución, se añadió S-370 para lograr una mezcla que contenía 90% de PVOH/10% de S-370 en seco (es decir, 90 ml de agua, 9 gramos de PVOH, 1 gramo de S-370): el HST promedio aumentaba hasta 380 segundos.

- 30 Los SFAE saturados son compatibles con las prolaminas (específicamente, zeína; véase Pat. EE. UU. Nº 7,737,200). Dado que una de las principales barreras para la producción comercial del objeto de dicha patente es que la formulación sea soluble en agua: la adición de SFAE saturados ayuda de esta manera.

Ejemplo 14. Otros SFAE saturados

- 35 Se realizaron evaluaciones del apresto en prensa de recubrimientos a base de SFAE saturado en una hoja ligera blanqueada (aprox. nº 35) que no tenía apresto y tenía una formación relativamente pobre. Todas las evaluaciones se realizaron usando PVOH Exceval HR 3010 cocido para emulsionar el SFAE saturado. Se añadió suficiente SFAE saturado para representar 20% de los sólidos totales. La atención se centró en evaluar las muestras de S-370 frente

a las de C-1800 (disponibles de Mitsubishi Foods, Japón). Ambos ésteres tenían un mejor rendimiento que el control; algunos de los datos clave se muestran en la Tabla 14:

Tabla 14

	HST promedio	Valor del estuche
10% de poli(alcohol vinílico) solo	38 s	2
PVOH con S-370	85 s	3
PVOH con C-1800	82 s	5

- 5 Nótese que los compuestos saturados parecen dar un aumento en el estuche, y tanto el S-370 como el C-1800 produjeron un aumento del -100% en el HST.

Ejemplo 15. Aditivo de solidez en húmedo

- 10 Las pruebas de laboratorio han mostrado que la química de los ésteres de sacarosa se puede afinar para lograr una variedad de propiedades, incluyendo el uso como aditivo de solidez en húmedo. Cuando los ésteres de sacarosa se elaboran ligando grupos saturados a cada funcionalidad alcohol en la sacarosa (u otro poliol), el resultado es una sustancia cerosa hidrófoba que tiene baja miscibilidad/solubilidad en agua. Sin embargo, estos compuestos se pueden añadir a materiales celulósicos para impartir resistencia al agua bien internamente o bien como recubrimiento; dado que no reaccionan químicamente entre sí ni con ninguna parte de la matriz de la muestra, son sensibles a la retirada mediante disolventes, calor y presión.

- 15 Cuando se deseen impermeabilización y mayores niveles de resistencia al agua, se pueden elaborar y añadir al material celulósico ésteres de sacarosa que contengan grupos funcionales insaturados con el objetivo de lograr oxidación y/o reticulación que ayude a fijar el éster de sacarosa en la matriz y hacerlo altamente resistente a la retirada por medios físicos. Afinando el número de grupos insaturados así como el tamaño de los ésteres de sacarosa, se obtiene un medio de reticulación para impartir solidez, pero con una molécula que no es óptima para impartir resistencia al agua.

20 Los datos aquí mostrados están tomados añadiendo SEFOSE® a una hoja de papel al sulfato 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 nº 70 tratado (véase la Tabla 15).

Tabla 15

% 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/sin tratar	22,67	

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

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

Además de elaborar ésteres de sacarosa hidrófobos a través de 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.

5 Por ejemplo, se mezclaron 200 gramos de cloruro de palmitoilo (CAS 112-67-4) con 50 gramos de sacarosa y se mezclaron a temperatura ambiente. Después de mezclar, la mezcla se llevó hasta 37,8°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 retirar cualquier material sin reaccionar o hidrófilo. El análisis del material restante usando RMN C-13 mostraba que se había producido una cantidad significativa de éster de sacarosa hidrófobo.

10 Si bien se ha mostrado (por BT3 y otros) que la adición de cloruros de ácido graso a materiales celulósicos podría impartir propiedades hidrófobas, la reacción en sí misma es indeseable *in situ* ya que el subproducto desprendido, HCl gaseoso, crea una serie de problemas que incluyen 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 cuanto más se forma, es decir, más sitios de poliol se hacen reaccionar, más débil se vuelve la composición fibrosa. Se hizo reaccionar cloruro de palmitoilo en cantidades crecientes con materiales de celulosa y algodón y, a medida que aumentaba la hidrofobia, disminuía la solidez del artículo.

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

20 Ejemplo 17. Combinaciones de SFAE-lignina y SFAE-hemicelulosa

La hemicelulosa se puede obtener del bagazo de caña de azúcar. La extracción se lleva a cabo en una proporción de 1:5 de bagazo a disolvente NaOH. Después de la filtración, el sobrenadante se ajusta hasta pH 5,5 con HCl. A continuación, la suspensión se filtra y a continuación se añade el sobrenadante a cuatro volúmenes de etanol para obtener una pella. Posteriormente, la pella se seca a 50°C.

25 Se preparan diversas concentraciones de hemicelulosa en dH₂O. Se añaden SFAE como emulsiones acuosas a la solución de hemicelulosa y se mezclan durante 15 min. a 45°C usando un agitador magnético. A continuación, la solución de hemicelulosa y SFAE se aplica a un sustrato y se seca. A continuación, el papel secado está listo para el análisis (p. ej., ángulo de contacto con el agua, transmisión de vapor de agua, transmisión de O₂).

Tapa de vaso de papel moldeada.

30 A) Fibra revestida con lignina

Se pueden obtener fibras lignocelulósicas mediante los métodos descritos en la pub. de EE. UU. N° 20150233057, y pueden aislarse como una suspensión.

35 Las fibras de lignina se mezclan con una emulsión acuosa de SFAE para formar un material compuesto. La suspensión de fibras de celulosa y SFAE se aplica a una hoja plegable (microabollonada o FIBREFORM®) y se seca durante 120 minutos o más a temperatura ambiente (23°C) y se coloca en un molde para tapas de vasos.

Se mide la permeabilidad al oxígeno y la permeabilidad al vapor de agua del material compuesto moldeado resultante. El material compuesto moldeado puede mantenerse adicionalmente durante 30 minutos en una cámara termostaticada graduada a una temperatura de calentamiento y dejarse enfriar durante 2 horas o más a temperatura ambiente (23°C) para obtener un material compuesto moldeado tratado.

40 B) Vaso moldeado de hemicelulosa.

Las fibras de celulosa pueden obtenerse mediante los métodos descritos en la pub. de EE. UU. N° 20110262731, y pueden aislarse como una suspensión.

La hemicelulosa se aísla y se combina con el SFAE como se describe anteriormente.

45 Las fibras de celulosa se mezclan con la solución de hemicelulosa-SFAE para formar un material compuesto. La suspensión de fibras de celulosa y hemicelulosa-SFAE se aplica a una hoja plegable (microabollonada o FIBREFORM®) y se seca durante 120 minutos o más a temperatura ambiente (23°C) y se coloca en un molde para tapas de vasos.

50 Se mide la permeabilidad al oxígeno y la permeabilidad al vapor de agua del material compuesto moldeado resultante. El material compuesto moldeado puede mantenerse adicionalmente durante 30 minutos en una cámara termostaticada graduada a una temperatura de calentamiento y dejarse enfriar durante 2 horas o más a temperatura ambiente (23°C) para obtener un material compuesto moldeado tratado.

Anexo 18. Otros usos

5 Se descubrió que los materiales de base para vasos se trataban en gran medida con colofonia para aumentar la resistencia al agua. Sin embargo, se encontró que el Gurley en este cartón era de 50 segundos, lo que indica un cartón bastante poroso. Este material se puede reducir de nuevo a pasta papelera y el vapor de agua penetra rápidamente para ablandarlo. Se aplicó SEFOSE® puro a este cartón y se secó en un horno a 100°C durante la noche. El material resultante tenía un tacto parecido al plástico y era completamente impermeable. En masa, era 50% (peso/peso) de celulosa/50% (peso/peso) de SEFOSE®. El Gurley era demasiado alto para medirlo. Sumergir una muestra en agua durante 7 días no ablandaba significativamente el material; sin embargo, según los datos del invernadero, parece biodegradarse en aproximadamente 150 días. Las cintas y pegamentos comunes no se pegarían a este material compuesto.

10

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

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un material a base de celulosa unido a SFAE-hemicelulosa, donde el SFAE (éster de ácido graso de sacárido) y la hemicelulosa están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba una baja permeabilidad al oxígeno.
- 5 2. Uso de SFAE-hemicelulosa en el recubrimiento de un material a base de celulosa, donde el recubrimiento de SFAE-hemicelulosa se une al material a base de celulosa y en el mismo el material a base de celulosa unido exhibe una baja permeabilidad al oxígeno.
3. La composición según la reivindicación 1 y el uso según la reivindicación 2, 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, y la
- 10 4. La composición según la reivindicación 1 y el uso según la reivindicación 2, donde la composición de SFAE-hemicelulosa está unida de forma liberable o no liberable al material a base de celulosa.
5. La composición según la reivindicación 1 y el uso según la reivindicación 2, donde el SFAE está presente en una
- 15 6. Una composición que comprende un material a base de celulosa unido a SFAE-lignina, donde el SFAE y la lignina están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba resistencia al agua.
- 20 7. Uso de SFAE-lignina en el recubrimiento de un material a base de celulosa, donde el recubrimiento de SFAE-lignina está unido al material a base de celulosa y donde el material a base de celulosa unido exhibe resistencia al agua.
8. La composición según la reivindicación 6 y el uso según la reivindicación 7, 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.
- 25 9. La composición según la reivindicación 6 y el uso según la reivindicación 7, donde la composición de SFAE-lignina está unida de forma liberable o no liberable al material a base de celulosa.
10. La composición según la reivindicación 6 y el uso según la reivindicación 7, donde el SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de lignina unido exhiba un ángulo de contacto con el agua igual o superior a 90°, donde el ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de hidrófobos secundarios.
- 30 11. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 6 y el uso según la reivindicación 2 o la reivindicación 7, donde el material a base de celulosa se selecciona del grupo que consiste en papel, hojas de papel, cartón, pasta papelería de papel, una caja de cartón para almacenar alimentos, papel pergamino, una base para pasteles, papel de estraza, papel/recubrimiento antiadherente, una bolsa para almacenar alimentos, una bolsa de la compra, una bolsa para envíos, una base para beicon, un material aislante, bolsitas de té, un recipiente para café o té, una bolsa de
- 35 40 12. Un método para producir una tapa de vaso moldeada que comprende:
 - a. aplicar una composición que contiene un SFAE y hemicelulosa a una hoja de papel plegable;
 - b. secar dicha hoja plegada durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se adhiera a la hoja;
 - c. colocar la hoja en un molde para tapas de vasos y dejar que la hoja se seque por completo; y
 - 45 d. opcionalmente calentar la tapa durante un tiempo adicional para conformar suficientemente la tapa y
 donde el SFAE y la hemicelulosa están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba una baja permeabilidad al oxígeno.
13. El método según la reivindicación 12, 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, y la composición está presente en una concentración
- 50 suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido sea hidrófobo en comparación con el mismo material sin composición.

14. Un método para producir una tapa de vaso moldeada que comprende:
- c. aplicar una composición que contiene SFAE y lignina a una hoja de papel plegable;
 - f. secar dicha hoja plegada durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se adhiera a la hoja;
 - g. colocar la hoja en un molde para tapas de vasos y dejar que la hoja se seque por completo; y
 - h. opcionalmente calentar la tapa durante un tiempo adicional para darle forma suficiente.
- 5
15. El método según la reivindicación 14, donde el SFAE y la lignina están presentes en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba resistencia al agua.
16. El método según la reivindicación 12 o según la reivindicación 14, donde el papel plegable está microabollonado.
17. Un artículo de fabricación que comprende una tapa de vaso moldeada producida mediante el método según la reivindicación 12 o el método según la reivindicación 14.
- 10
18. El artículo de fabricación según la reivindicación 17, donde dicho SFAE es saturado o insaturado.

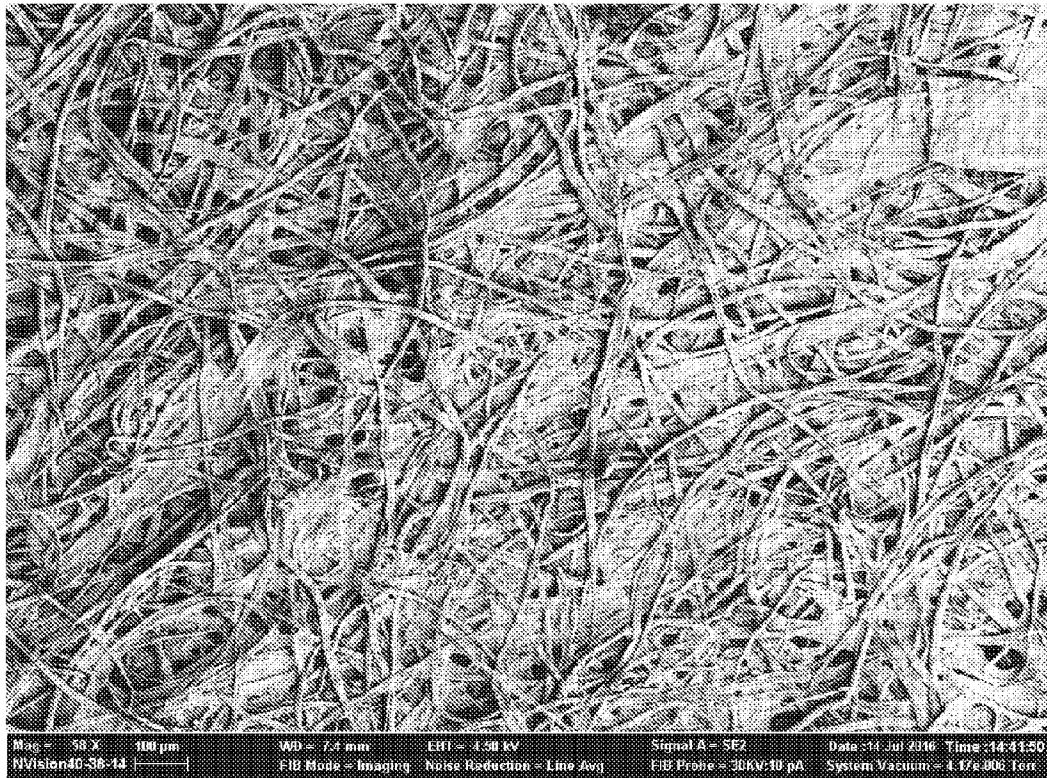


FIG. 1

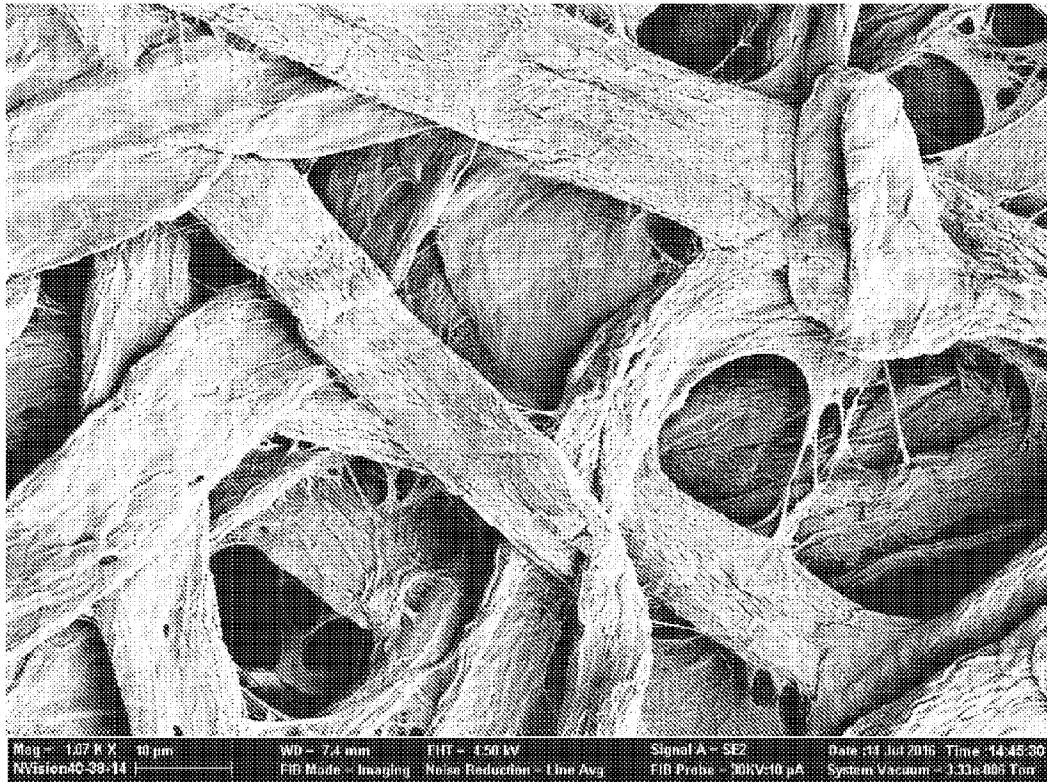


FIG. 2

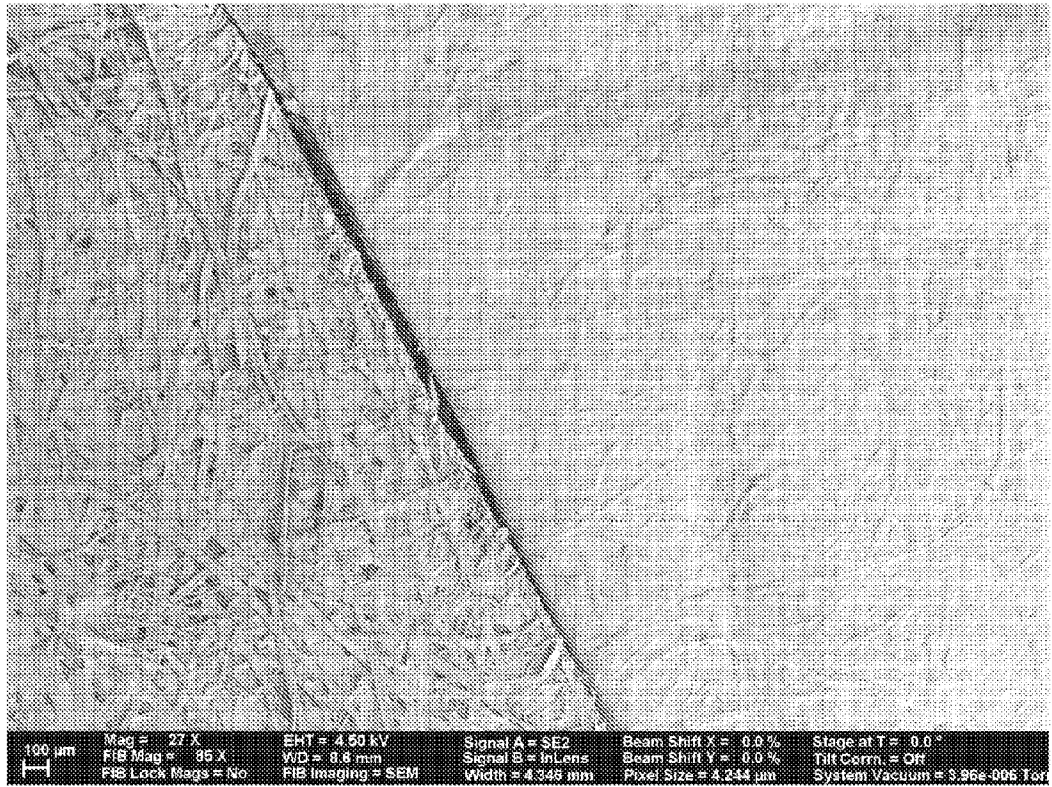


FIG. 3

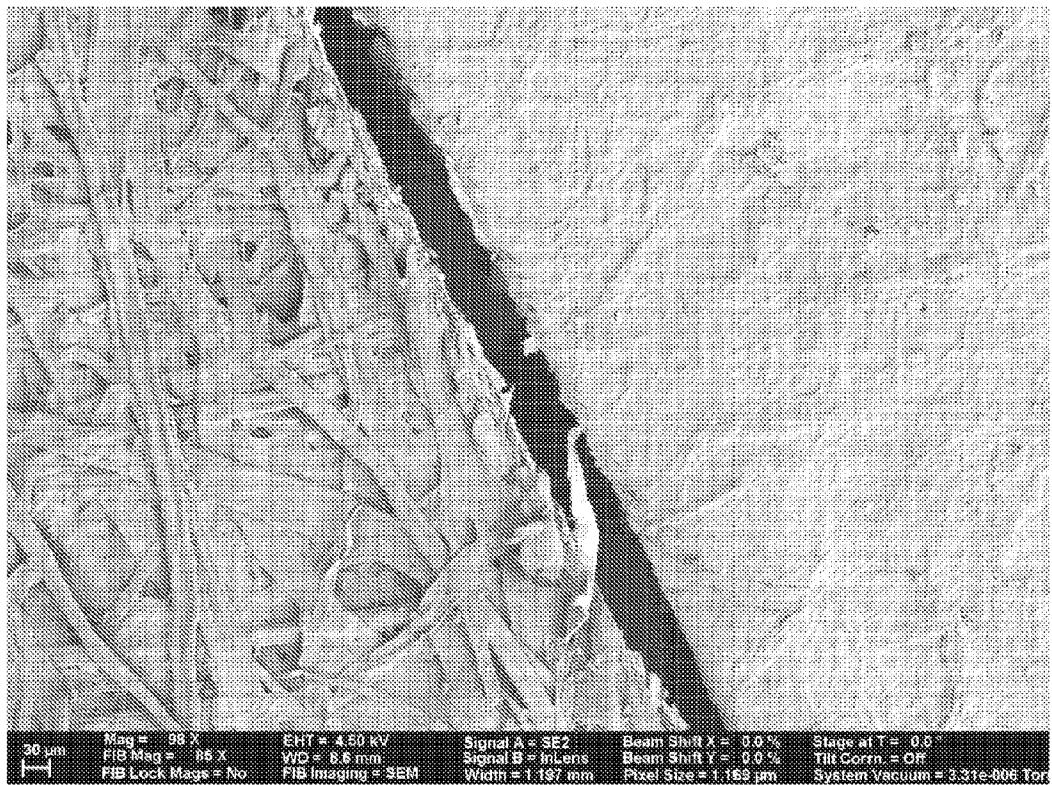


FIG. 4

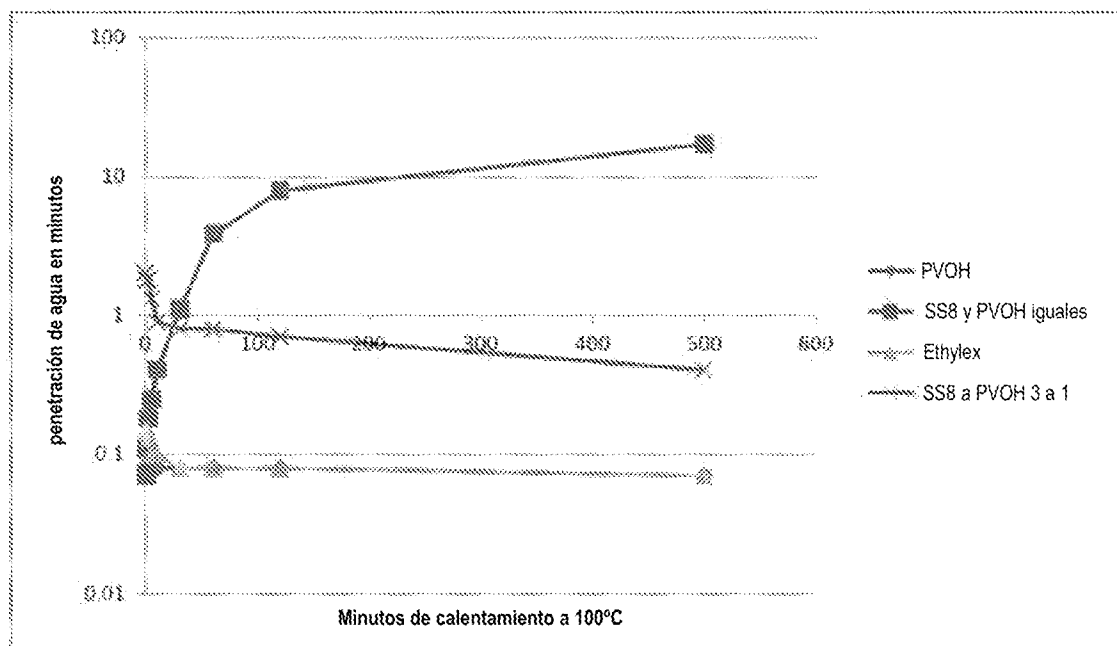


FIG. 5