



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114667376 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202080064992.8

(22) 申请日 2020.07.29

(30) 优先权数据

62/881,291 2019.07.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/057166 2020.07.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/019467 EN 2021.02.04

(71) 申请人 绿色科技全球私人有限公司

地址 新加坡新加坡

(72) 发明人 M·A·比洛多 J·斯宾德

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

专利代理师 邹琴琴 钟守期

(51) Int.Cl.

D21H 17/05 (2006.01)

D21H 17/06 (2006.01)

D21H 17/34 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

D21H 19/20 (2006.01)

D21H 19/56 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

权利要求书3页 说明书32页 附图9页

(54) 发明名称

糖脂肪酸酯胶乳阻隔涂料组合物

(57) 摘要

本公开描述了使用能够对表面进行改性的阻隔涂料组合物处理纤维素材料的方法,包括使这种表面表现出阻隔功能,例如耐油和耐油脂性、耐水性等。所公开的方法提供了将至少一种糖脂肪酸酯(SFAE)与聚合物结合,并将这种结合物施加到包括基于纤维素的材料的基材上。还公开了包含SFAE和聚合物的结合物的组合物,包括这种组合物用于降低所述聚合物的粘连效应而不影响用所述组合物涂覆的制品的阻隔性能或折叠性的用途。此外,SFAE-聚合物组合物的粘连等级数据可以用来确定可以利用粘附性质来制备组合物的条件,所述组合物能够对制品进行有效热密封。

1. 一种阻隔涂料组合物,其基本上由至少一种糖脂肪酸酯(SFAE)和聚合物组成,其中与不存在所述糖脂肪酸酯的相同组合物相比,所述组合物在被施加到基材时,降低聚合物的粘性而不影响涂料的阻隔功能。

2. 根据权利要求1所述的阻隔涂料组合物,其中所得的被施加的基材表现出改善的可折叠性。

3. 根据权利要求1所述的阻隔涂料组合物,其中所述聚合物选自PvOH、淀粉、苯乙烯丁二烯胶乳、苯乙烯丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯-丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、丙烯酸树脂及其组合。

4. 根据权利要求3所述的阻隔涂料组合物,其中所述聚合物是苯乙烯丁二烯胶乳或苯乙烯丙烯酸酯胶乳。

5. 根据权利要求1所述的阻隔涂料组合物,其中所述糖脂肪酸酯是蔗糖脂肪酸酯。

6. 根据权利要求5所述的阻隔涂料组合物,其包含两种或更多种具有不同HLB值的糖脂肪酸酯的混合物。

7. 根据权利要求1所述的阻隔涂料组合物,其中所述糖脂肪酸酯包含饱和脂肪酸部分、不饱和脂肪酸部分或其组合。

8. 根据权利要求1所述的阻隔涂料组合物,其中所述聚合物是胶乳。

9. 根据权利要求1所述的阻隔涂料组合物,其中至少一种糖脂肪酸酯包含饱和和蔗糖脂肪酸酯。

10. 根据权利要求9所述的阻隔涂料组合物,其中所述蔗糖脂肪酸酯包含约10%至约25%含量的单酯。

11. 一种防粘的聚合物组合物,其基本上由糖脂肪酸酯(SFAE)和聚合物组成,其中SFAE是饱和SFAE,并且聚合物选自苯乙烯丁二烯胶乳、苯乙烯丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、丙烯酸树脂及其组合。

12. 一种制品,其包含根据权利要求11所述的防粘的聚合物。

13. 一种使聚合物防粘的方法,其包括:混合糖脂肪酸酯和聚合物,以及任选的一种或多种防粘剂,其中所述聚合物选自苯乙烯丁二烯胶乳、苯乙烯丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯-丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、丙烯酸树脂及其组合。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述一种或多种防粘剂选自云母、滑石、碳酸钙、白炭或玉米淀粉、石松粉、二氧化钛、硅粉、氧化铝、金属氧化物、硅藻土及其组合。

15. 根据权利要求13所述的方法,还包括将所述混合物施加到基材上,并测定聚合物的粘连度。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中在所述施加之后,与涂覆不含有糖脂肪酸酯的相同聚合物混合物的基材相比,所述基材上所得的涂层表现出降低的聚合物粘性以及等同或改善的可折叠性,而不会不利地影响涂层的阻隔功能。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中所述混合物的施加选自常规的施胶压榨(垂直、倾斜、水平)、门辊施胶压榨、计量施胶压榨、压延施胶应用、管施胶、机上、机外、单面涂覆

机、双面涂覆机、短驻留、双面同时涂覆机、刮刀式或棒式涂覆机、凹版涂覆机、凹版印刷、喷涂、柔版印刷、喷墨印刷、激光印刷、超级压光及其组合。

18. 根据权利要求15所述的方法, 其中将所述涂料施加到基材的整个外表面、基材的整个内表面或其组合上。

19. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述涂料通过掩蔽施加到基材上。

20. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述基材包括基于纤维素的材料。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中所述基于纤维素的材料选自纸、纸张、纸板、纸浆、食品储存纸箱、热密封袋、热密封容器、热密封袋、羊皮纸、蛋糕板、肉食纸、剥离纸/衬里、食品储存袋、购物袋、装运袋、咸肉垫板、绝缘材料、茶袋、咖啡或茶容器、堆肥袋、餐食用具、热或冷饮料容器、杯子、盖子、板、碳酸液体储存瓶、礼品卡、非碳酸液体储存瓶、食品包裹膜、垃圾处理容器、食品处理器具、织物纤维(例如棉或棉混纺)、储存和运输水的工具、酒精或非酒精饮料容器、用于电子商品的外壳或屏幕、家具的内部或外部零件、窗帘和室内装饰品。

22. 根据权利要求13所述的方法, 其中, 所述阻隔功能选自耐油和耐油脂性、耐水性、耐水蒸气性、耐 O_2 性及其组合。

23. 一种测定SFAE-聚合物组合物的粘连等级的方法, 其包括:

a) 施加含有SFAE和聚合物的混合物以涂覆基材表面, 其中基于干物质计, 改变混合物的SFAE与聚合物的比例;

b) 在一定温度和/或压力范围内, 使与基材被涂覆表面相对的表面和/或使被涂覆的基材表面与未施加的基材接触选定的时间;

c) 测量混合物的抗粘连性,

其中抗粘连性界定了特定比例的SFAE与聚合物的粘连等级。

24. 根据权利要求23所述的方法, 还包括比较不含SFAE的组合物作为对照, 其中在所述对照中, 所述聚合物基于干物质计的量在比例范围内是相同的。

25. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述粘连等级界定了混合物会或不会粘附到相同基材的与被涂覆的表面相对的表面或未被涂覆的表面的条件范围。

26. 根据权利要求23所述的方法, 其中测定粘连等级混合物对阻隔性能的影响。

27. 一种制备热封制品的方法, 其包括:

a) 将包含至少一种SFAE和聚合物的粘连等级混合物施加到基材的表面以涂覆所述表面;

b) 使施加了混合物的基材暴露于第一条件, 其中在所述第一条件下, 施加的热量和压力会导致聚合物在没有所述SFAE的情况下粘附;

c) 收集所述暴露的基材;

d) 使收集的暴露的基材的表面与单独收集的暴露的基材的相对表面或未被涂覆的基材的表面接触; 和

e) 使接触的表面暴露于第二条件, 其中在所述第二条件下, 施加的热量和压力会导致聚合物在所述SFAE的存在下粘附, 并在接触表面之间形成密封。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中施加所述粘连等级混合物以部分地覆盖基材的表面。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其中仅暴露于环境大气的表面被粘连等级混合物覆盖, 或者仅未暴露于环境大气的表面被粘连等级混合物覆盖。

30. 根据权利要求29所述的方法, 其中通过掩蔽或印刷将所述粘连等级混合物施加到表面上。

31. 一种通过根据权利要求27所述的方法制备的制品。

糖脂肪酸酯胶乳阻隔涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及用阻隔涂料处理表面,更具体地涉及用阻隔涂料组合物处理这种表面,所述阻隔涂料组合物含糖脂肪酸酯(SFAE)和聚合物以及任选地颜料和其他功能性化学品,使得可以扩宽所应用的聚合物的类型和数量——包括可在其应用中使用的温度和压力——以控制粘附性。

背景技术

[0002] 许多需要显著的耐油和耐油脂性的耐油和耐油脂性(OGR)应用依赖于化学保持手段,特别是使用含氟化合物(FC)。在低固体施胶压榨应用和直接对纤维的湿部应用中,FC化学在其性能和其有效性方面是非常独特的。这两种施用方法都可以实现高水平的油脂保持,高水平的油脂保持可以在使用这种化学物质制成的产品被以可能破坏表面的某种方式折叠或使产生折痕时保持。造纸和包装工业多年来一直致力于替代化学品,但迄今为止没有一种具有FC的有效性。

[0003] 另一种可选择的方法是通过某种涂覆方法对基材进行表面处理来创建物理屏障。已经测试了几种化学物质和涂覆方法。通过多层“涂覆”和正确选择材料,可创建对油脂(以及水)的无缺陷(针孔)的物理屏障。然而,许多OGR应用要求产品被折叠、具有折痕或以可容易地使涂料“开裂”的方式成型,从而在物理屏障中产生缺陷以及油和油脂的进入点。解决这个问题一个方法是选择非常柔软且柔顺的阻隔材料,并使用不含(或非常低水平)颜料/无机材料的涂料。非常柔顺的涂料能够经受折叠而不开裂。含有相对高水平胶乳的阻隔涂料是这些方法中最成功的方法之一。

[0004] 许多基于聚合物的涂料(包括含胶乳的涂料)为配制的材料,其通过涂布机施加到基材上,然后卷绕成卷(例如在纸和纸板的应用中)。在随后的操作中,在某些条件下,其中的聚合物可以像粘合两个表面在一起的粘合剂一样起作用。这种含胶乳的涂料可能出现的问题是它们在卷绕成卷时可能粘连。这基本上是无意的粘附,并且导致涂覆的材料卷形成不能展开的卷材,使得卷完全不可用。

[0005] 这种粘连的原因可能是多方面的,并且包括但不限于低效固化;基材未适当地适应环境;在低温、高环境湿度下具有高粘附特性的柔性粘合剂;涂膜粘度太强或太高导致缓慢或不完全干燥;涂膜粘度太弱或太低导致不能有效地润湿;涂料是太冷的或混合的;通过干燥系统的空气流量低或不足;基材在干燥过程中吸收并保留过量的水分;基材背面上的高热使涂料再次软化。

[0006] 可以使用防粘剂来解决这些问题。常用的颜料包括:云母、滑石、碳酸钙、白炭或玉米淀粉。然而,防粘剂包括但不限于石松粉;矿物填料例如二氧化钛;硅粉;氧化铝;一般金属氧化物;发酵粉;硅藻土等。还可以使用具有低表面能的聚合物和其他添加剂,包括各种氟化聚合物、硅酮添加剂、聚烯烃和热塑性塑料、蜡、造纸工业中已知的脱胶剂,所述脱胶剂包括具有烷基侧链的化合物,例如具有16个或更多个碳的化合物等。但这些防粘剂倾向于通过影响涂料的阻隔性能或经受折叠的能力而不利地影响涂料的性能。

[0007] 每家大型胶乳公司和许多特种化学品公司都有经过测试的“阻隔”产品。然而,通过折叠而具有给出的良好性能的方法往往会表现出高粘性以及由此产生的粘连。

[0008] 尽管如此,虽然在大多数情况下需要消除粘性,但调节聚合物的粘结性能也是有价值的方法。因此,非常期望涂覆的制品具有改善的不粘连性能,包括需要提供具有改善的不粘连性能而不影响阻隔性能的涂料组合物,以及使用这种组合物使粘附性可调节的涂覆方法。

发明内容

[0009] 本公开涉及使用阻隔涂料组合物处理表面的方法,所述阻隔涂料组合物尤其赋予此类经处理的表面耐水性和/或耐油/油脂性。所公开的方法提供了将至少一种糖脂肪酸酯(SFAE)与聚合物组合,并将这样的组合物施加在包括基于纤维素的材料的基材上。这种组合物降低了含聚合物的阻隔涂料的粘连倾向,包括这种组合物使这种经处理的表面在折叠中抵抗形成裂缝,同时保持阻隔功能性质完整。此外,通过利用观察到的这种组合物的粘附性能,提供了一种通过改变工艺变量来有利地调节或调整聚合物的粘附性能的方法。

[0010] 在实施方案中,公开了包括至少一种糖脂肪酸酯(SFAE)和聚合物的阻隔涂料组合物,其中与不存在所述糖脂肪酸酯的相同组合物相比,所述组合物在被施加到基材时,降低了聚合物的粘性而不影响涂料的阻隔功能。

[0011] 在一方面,所得的被施加的基材表现出改善的可折叠性。

[0012] 在另一方面,聚合物包括PvOH、淀粉、苯乙烯丁二烯胶乳、苯乙烯丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯-丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、丙烯酸类树脂及其组合。

[0013] 在一个相关方面,聚合物是苯乙烯丁二烯胶乳或苯乙烯丙烯酸酯胶乳。

[0014] 在另一方面,糖脂肪酸酯是蔗糖脂肪酸酯。在一个相关方面,组合物包括两种或更多种具有不同HLB值的糖脂肪酸酯的共混物。在另一个相关方面,糖脂肪酸酯包括饱和脂肪酸部分、不饱和脂肪酸部分或其组合。

[0015] 在一方面,聚合物是胶乳。在另一方面,至少一种糖脂肪酸酯包括饱和和蔗糖脂肪酸酯。在一个相关方面,蔗糖脂肪酸酯包括约10%至约25%的单酯含量。

[0016] 在实施方案中,公开了一种防粘的聚合物组合物,其包括糖脂肪酸酯(SFAE)和聚合物以及任选地,一种或多种试剂,其中所述SFAE是饱和SFAE,并且所述聚合物包括苯乙烯丁二烯胶乳、苯乙烯丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯-丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、丙烯酸类树脂及其组合,所述试剂包括云母、滑石、碳酸钙、白碳或玉米淀粉、石松粉、二氧化钛、硅粉、氧化铝、金属氧化物、硅藻土及其组合。

[0017] 在一个相关方面,公开了包括上述防粘的聚合物组合物的制品。

[0018] 在实施方案中,公开了一种使聚合物防粘的方法,所述方法包括将糖脂肪酸酯和聚合物以及任选地一种或多种试剂混合,其中所述聚合物包括苯乙烯丁二烯胶乳、苯乙烯丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯-丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、丙烯酸类树脂及其组合,所述试剂包括云母、滑石、碳酸钙、白碳或玉米淀粉、石松粉、二氧化钛、硅粉、氧化铝、

金属氧化物、硅藻土及其组合。

[0019] 在一个相关方面,所述方法还包括将所述混合物施加到基材上,并测定聚合物的粘连程度。

[0020] 在另一方面,与涂覆不含糖脂肪酸酯的相同聚合物混合物的基材相比,所述基材上的所得涂层表现出降低的聚合物粘性以及等同或改善的可折叠性,而不会不利地影响涂层的阻隔功能。

[0021] 在一方面,混合物的施加包括常规施胶压榨(垂直、倾斜、水平)、门辊施胶压榨、计量施胶压榨、胶版印刷、压延施胶、管施胶(tube sizing)、机上(on-machine)、机外(off-machine)、单面涂覆机、双面涂覆机、短驻留(short dwell)、双面同时涂覆机、刮刀式或棒式涂覆机、凹版涂覆机、凹版印刷、喷涂、柔版印刷、喷墨印刷、激光印刷、超级压光及其组合。

[0022] 在一个相关方面,将涂料施加到基材的整个外表面、基材的整个内表面或其组合上。在另一个相关方面,通过掩蔽将涂料施加到基材上。

[0023] 在另一方面,基材包括基于纤维素的材料。在一个相关方面,基于纤维素的材料包括纸、纸张、纸板、纸浆、热密封袋(heat sealed bag)、热密封容器、热密封袋(heat sealed pouch)、食品储存纸箱、羊皮纸、蛋糕板、肉食纸(butcher paper)、离型纸/衬里、食品储存袋、购物袋、装运袋、咸肉垫板、绝缘材料、茶袋、咖啡或茶容器、堆肥袋、餐食用具、热或冷饮料容器、杯子、盖子、板、碳酸液体储存瓶、礼品卡、非碳酸液体储存瓶、食品包裹膜、垃圾处理容器、食品处理器具、织物纤维(例如棉或棉混纺)、储存和运输水的工具、酒精或非酒精饮料容器、用于电子商品的外壳或屏幕、家具的内部或外部零件、窗帘和室内装饰品。

[0024] 在另一个相关方面,阻隔功能包括耐油和耐油脂性、耐水性、耐水蒸气性、耐O₂性及其组合。

[0025] 在实施方案中,公开了一种测定SFAE-聚合物组合物的粘连等级的方法,包括施加含有SFAE和聚合物的混合物以涂覆基材表面,其中基于干物质计,改变混合物中SFAE与聚合物的比例;在一定温度和/或压力范围内,使与基材被涂覆表面相对的表面和/或使被涂覆的基材表面与未施加的基材接触选定的时间;和测量混合物的抗粘连性,其中抗粘连性界定(delimit)了特定比例的SFAE与聚合物的粘连等级。

[0026] 在一个相关方面,粘连等级还包括比较不含SFAE的组合物作为对照,其中在对照中,所述聚合物基于干物质计的量是相同的。在另一个相关方面,粘连等级界定了混合物会或不会粘附到相同基材的与被涂覆表面相对的表面或未被涂覆的表面的条件范围。

[0027] 在一方面,还测定了粘连等级的混合物对阻隔性能的影响。

[0028] 在实施方案中,公开了一种制备热密封制品的方法,包括施加包含至少一种SFAE和聚合物的粘连等级混合物至基材的表面以涂覆所述表面;使施加了混合物的基材暴露于第一条件,其中施加的热量和压力会导致聚合物在没有SFAE的情况下粘附;收集所述暴露的基材;使收集的暴露的基材的表面与单独收集的暴露的基材的相对表面或未被涂覆的基材的表面接触;以及使接触的表面暴露于第二条件,其中施加的热量和压力会导致聚合物在所述SFAE的存在下粘附,并在接触表面之间形成密封。

[0029] 在一个相关方面,可以施加粘连等级混合物以部分地覆盖基材的表面。在一方面,可以通过在选定的表面上掩蔽或印刷来施加粘连等级混合物。

[0030] 在实施方案中,公开了可通过上述方法制备的制品。

附图说明

[0031] 图1显示了未处理的中等孔隙度Whatman滤纸的扫描电子显微照片(SEM)(放大58倍)。

[0032] 图2显示了未经处理的中等孔隙度Whatman滤纸的SEM(放大1070倍)。

[0033] 图3显示了由再生纸浆制成的纸在用微纤化纤维素(MFC)涂覆之前(左)和之后(右)的SEM的并排比较(放大27倍)。

[0034] 图4显示了由再生纸浆制成的纸在用MFC涂覆之前(左)和之后(右)的SEM的并排比较(放大98倍)。

[0035] 图5显示了用各种涂料制剂处理过的纸的水渗透性:聚乙烯醇(PvOH),菱形;1:1(v/v)的 **SEFOSE® + PvOH**, 正方形;Ethylex(淀粉), 三角形;3:1(v/v)的 **SEFOSE® + PvOH**, 十字形。

[0036] 图6显示了在用包括具有不同HLB值的2种蔗糖脂肪酸酯和沉淀碳酸钙的水性组合物处理的纸上的水珠。

[0037] 图7(a)-(d)说明了阻隔功能的难题。

[0038] 图8显示了详细说明苯乙烯丁二烯胶乳在100℃下的粘连率和夹紧压力之间关系的图例。顶线=不含蔗糖脂肪酸酯的胶乳;底线=具有蔗糖脂肪酸酯的胶乳。

[0039] 图9显示了详细说明苯乙烯丁二烯胶乳在100℃下的粘连等级和夹紧压力之间关系的图例。椭圆形区域=不含蔗糖脂肪酸酯的胶乳;圆形区域=具有蔗糖脂肪酸酯的胶乳。

具体实施方式

[0040] 在描述本发明的组合物、方法和方法论之前,应当理解本发明不限于所述的特定组合物、方法和实验条件,因为这样的组合物、方法和条件可以变化。还应理解,本文中使用的术语仅出于描述特定实施方案的目的,并不旨在限制本发明,因为本发明的范围仅由附加权利要求书限制。

[0041] 如在本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一(a)”、“一个(an)”和“所述(the)”包括复数的引用,除非上下文另有明确规定。因此,例如,对“一种糖脂肪酸酯”的引用包括一种或多种糖脂肪酸酯,和/或本文所述类型的组合物,这对于本领域技术人员而言在阅读本公开内容等时将是显而易见的。

[0042] 除非另有定义,否则本文中使用的所有技术术语和科学术语均具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。与本文描述的那些方法和材料相似或等同的任何方法和材料均可用于本发明的实践或测试中,因为应当理解,修改和变化涵盖在本公开的精神和范围内。

[0043] 如本文所用,“约”、“大约”、“基本上”和“显著”应被本领域普通技术人员所理解,并且将在一定程度上根据使用它们的上下文而变化。如果鉴于使用术语的上下文,使用的术语对于本领域普通技术人员而言尚不清楚,则“约”和“大约”表示特定术语的加或减<10%,且“基本上”和“显著”将表示该特定术语的加或减>10%。“包括”和“基本上由……组

成”具有其在本领域中的惯常含义。

[0044] 表面上的阻隔涂层通常用于防止外部物质(例如,液体/气体)通过表面,或减少此类外部物质的流出。构成涂层的各种聚合物可以改善特定基础组分的性能。例如,胶乳是一种非常好的成膜剂,它可以作为底涂层的主要组分来密封多孔的基片,可以向所述底涂层添加面涂层以改善底涂层的性能。在这种底涂层和面涂层的结构中,胶乳起到物理阻隔的作用,例如,其中可以添加聚合物以改善性能指标,例如Cobb值和/或3M-Kit值。

[0045] 有效的阻隔涂层需要三个关键属性:1)必须防止外部物质(例如液体/气体)通过表面;2)当含有涂层的基材被急剧弯曲时,必须抗开裂(即可折叠性);3)抗粘连。如图7(a)-(d)所示,这可以用金字塔来说明。目前,对于典型的聚合物组合物,这些属性中只有两个可在同一时间表现出显著的改善(图7(b)和7(c)),即如果阻隔功能得到改善或修饰,就会牺牲粘连性或可折叠性,无法同时保持所有三种属性。

[0046] 如上所述,已经测试过的具有阻隔性能的聚合物组合物显示,可以通过折叠实现良好的性能,然而,这种积极的性能伴随着高粘性,导致粘连。如本公开中所示,不必牺牲抗粘连性以实现良好的折叠/阻隔性能。换句话说,将SFAE添加到聚合物中能够同时实现阻隔涂层的三个关键属性(图7(d))。在实施方案中,添加SFAE能够扩大用于阻隔组合物中的聚合物的范围和种类。

[0047] 此外,随着粘连的减少,可在这类涂层中提供含有更高百分比聚合物包括较软的聚合物的涂层。在一个相关的方面,SFAE可作为防粘剂。

[0048] 虽然不是聚合物,但本文所公开的SFAE本身已被发现有助于修饰基材,该基材含有包括聚合物的阻隔涂层。虽然不受理论的束缚,例如聚合物膜可留下孔隙以使水/水蒸气进入多孔基材(例如纸)的间隙:SFAE可以填充该孔隙,并且因为SFAE具有疏水表面,水/水蒸气被孔隙排斥,改善导致改善的阻隔功能(例如Cobb值)。这种组合物表现良好,并能够在不粘连或不消极影响可折叠性的情况下实现有效的阻隔性能。

[0049] 在实施方案中,本公开显示通过用聚合物和糖脂肪酸酯的组合物处理纤维素材料,所得材料尤其可被制成强疏水性的并且显示出低粘连至无粘连,同时保持良好的可折叠性。此外,这些糖脂肪酸酯例如一旦被细菌酶除去,就很容易被消化。衍生化的表面显示出很大的耐热性,能够承受高达250℃的温度,并且可比下面的基材更不透气。因此,在可以使用纤维素材料的任何实施方案中,所述材料是纤维素亲水表面衍生化问题的理想解决方案。

[0050] 本文所公开的使用SFAE的产品和方法的优点包括:该SFAE由可再生农业资源——糖类和植物油制成;具有低的毒性特征并适合与食品接触;即使在高的耐水性水平下,也可以进行调整以降低纸/纸板表面的摩擦系数(即,不会使纸太滑而无法用于下游加工或最终用途);可与或可不与特定的乳化设备或乳化剂一起使用;并且与传统的纸回收项目相容:即,不会像聚乙烯、聚乳酸或蜡涂层纸那样对回收操作造成不利影响。

[0051] 所述涂料制剂的其他优点包括:

[0052] - 相对容易制备;

[0053] - 基础涂料在目标涂料重量下高速运行良好;

[0054] - 涂料可以在60-75%固体之间运行且粘度可以调整到对于刮涂而言较低的值:220-350cps;

[0055] -高固含量意味着较低的干燥机成本,包括SFAE不会对粘度产生不利的影响;

[0056] 另一个优点是,SFAE与聚合物的组合物显示,取决于工艺变量,包括但不限于温度、压力和时间,可以利用组合物的粘附性能来实现这些性能的效用。例如,这样的优点能够测定和使用特定SFAE-聚合物比率的粘连等级以制备可热封的制品。在实施方案中,公开了一种测定SFAE-聚合物组合物的粘连等级的方法,包括施加含有SFAE和聚合物的混合物以涂覆基材表面,其中基于干物质计,改变混合物中SFAE和聚合物的比例。在一定的温度和/或压力范围内,使与基材被涂覆表面相对的表面和/或使被涂覆的基材表面与未施加的基材接触选定的时间;和测量混合物的抗粘连性,其中抗粘连性界定了特定比例的SFAE与聚合物的粘连等级。在一个相关方面,粘连等级还包括比较不含SFAE的组合物作为对照,其中在对照中,所述聚合物基于干物质计的量是相同的。在另一个相关方面,粘连等级界定了混合物会或不会粘附到相同基材的与被涂覆表面相对的表面或未被涂覆的表面的条件范围。在一方面,还测定了粘连等级的混合物对阻隔性能的影响。

[0057] 在实施方案中,公开了一种用于制备热密封制品的方法,包括施加包含至少一种SFAE和聚合物的粘连等级混合物至基材的表面以涂覆所述表面;使施加了混合物的基材暴露于第一条件,其中施加的热量和压力会导致聚合物在没有SFAE的情况下粘附;收集所述暴露的基材;使收集的暴露的基材的表面与单独收集的暴露的基材的相对表面或未被涂覆的基材的表面接触;以及使接触的表面暴露于第二条件,其中施加的热量和压力会导致聚合物在所述SFAE的存在下粘附,并在接触表面之间形成密封。在一个相关方面,可以施加粘连等级混合物以部分地覆盖基材的表面。在一方面,可以通过在选定的表面上掩蔽或印刷来施加粘连等级混合物。在实施方案中,公开了可通过上述方法制备的制品。

[0058] 如本文所用,“粘附”,包括其语法上的变体,是指粘着某物的行为。

[0059] 如本文所用,“生物基”意指有意地用来自活的(或曾经活的)生物体的物质制成的材料。在一个相关方面,含有至少约50%此类物质的材料被认为是生物基的。

[0060] 如本文所用,“粘结(bind)”,包括其语法上的变体,意指粘合或引起粘合成基本上单个物质。

[0061] 如本文所用,“粘连(blocking)”,包括其语法上的变体,意指两片涂覆的材料(例如,涂覆的纸张)紧密接触,彼此粘附的趋势,例如在纸张的情况下,可能导致分开时纸张撕裂或脱落。

[0062] 如本文所用,“抗粘连性”意指给定材料抵抗温度、压力、时间和湿度的粘附效应的能力。ASTM D3354或ASTM D918规范可以用于编程MAP-4材料测试软件以运行粘连测试。结果反映了材料被拉开时粘附自身的能力。根据以下标准,可给予样品0到5的评级:5=完全粘连,纸张完全不可分离;4=明显粘连,纸张难以分离,纤维在该过程中撕裂;3=中度粘连,纸张分离困难,涂层受损,该过程中可能有轻微纤维撕裂;2=轻微粘连,纸张很容易分离,但涂层粘附到自身上,足以引起注意;1=纸张容易分离,不会损坏涂层,边缘附近可能会有些轻微粘连;0=零附着力。在实施方案中,添加SFAE将粘连从5降至0。

[0063] 如本文所用,“粘连等级”,包括其语法上的变体,意指针对具有特定SFAE与聚合物比例的涂料组合物测定的指定抗粘连性分数。

[0064] 如本文所用,“纤维质的”意指可以模制或挤出成物体(例如,袋、片)或膜或单丝的天然、合成或半合成材料,其可以用于制造这样的物体或膜或长丝:即在结构和功能上类似

于纤维素,例如涂料和粘合剂(例如羧甲基纤维素)。在另一个实例中,纤维素是纤维素的,所述纤维素是由葡萄糖单元组成的复杂碳水化合物(C₆H₁₀O₅)_n,它是大多数植物中细胞壁的主要成分。

[0065] 如本文所用,“夹紧压力”意指通过使用的支具、带或扣环施加到两个或更多个表面上以保持所述两个或更多个表面在一起的以磅/平方英寸(psi)计的力的量。

[0066] 如本文所用,“夹紧时间”意指夹紧压力施加在两个或更多个表面上的时间量。

[0067] 如本文所用,“涂料重量”是施用到基材上的材料(湿的或干的)的重量。它表示为每指定令(ream)的磅数或每平方米的克数。

[0068] 如本文所用,“Cobb值”意指样品的吸水率(以每单位面积的水的重量计)。测定“Cobb值”的程序符合TAPPI标准441-om。Cobb值通过以下计算得到:用样品的最终重量减去样品的初始重量,然后除以被水覆盖的样品的面积。所报道的值代表每平方米纸所吸收的水的克数。

[0069] 如本文所用,“可堆肥的”意指那些固体产物可生物降解到土壤中。

[0070] 如本文所用,“防粘剂”意指降低其他物质粘性的工艺化学品。

[0071] 如本文所用,“界定(delimit)”,包括其语法上的变体,是指标记范围的边界。

[0072] 如本文所用,“边缘芯吸”意指通过一种或多种机制在纸结构中在所述结构的外部边缘处吸水,所述机制包括但不限于纤维之间的孔中的毛细管渗透、通过纤维和结合处(bond)的扩散,以及在纤维上的表面扩散。在一个相关方面,本文所述的含有糖脂肪酸酯的涂料防止了处理过的产品中的边缘芯吸。在一方面,在纸或纸产品中可能存在油脂/油进入折痕的类似问题。可以将这种“油脂折痕效应(grease creasing effect)”定义为在通过将所述纸结构折叠、按压或压皱而产生的纸结构中的油脂吸收。

[0073] 如本文所用,“效果”,包括其语法上的变化,意指赋予特定材料以特定的性能。

[0074] 如本文所用,“疏水剂”意指不吸引水的物质。例如,以下物质是疏水剂:蜡、松香、树脂、糖脂肪酸酯、双烯酮、虫胶、乙酸乙烯酯、PLA、PEI、油、脂肪、脂质、其他防水化学品或它们的组合。

[0075] 如本文所用,“疏水性”意指防水、倾向于排斥和不吸收水的特性。

[0076] 如本文所用,“耐脂性”或“疏油性”意指拒脂、倾向于排斥和不吸收脂质、油脂、脂肪等的特性。在一个相关方面,可以通过“3M KIT”测试或TAPPI T559 Kit测试来测量耐油脂性。

[0077] 如本文所用,“聚合物”意指通过聚合形成并且基本上由重复结构单元组成的化合物或化合物混合物。

[0078] 如本文所用,“含纤维素的材料”或“基于纤维素的材料”意指基本上由纤维素组成的组合物。例如,此类材料可以包括但不限于纸、纸张、纸板、纸浆、用于食品存储的纸箱、羊皮纸、蛋糕板、肉食纸、离型纸/衬、用于食品存储的袋、购物袋、装运袋、咸肉垫板、绝缘材料、茶袋、用于咖啡或茶的容器、堆肥袋、餐食用具、用于盛装热或冷饮料的容器、杯、盖、盘、用于储存充碳酸液体的瓶、礼品卡、用于储存非充碳酸液体的瓶、用于包裹食品的膜、垃圾处理容器、食品处理工具、织物纤维(例如,棉或棉混纺)、储存和运输水的工具、酒精或非酒精饮料、用于电子产品的外壳或屏幕、家具内部或外部的零件、窗帘和室内装饰品。

[0079] 如本文所用,“离型纸”意指用于防止粘性表面过早地粘附到粘合剂或胶黏剂

(mastic) 上的纸张。在一方面,本文公开的涂料可用于代替或减少用以制造具有低表面能的材料的硅或其他涂料的使用。测定表面能可以通过测量接触角(例如,光学张力计和/或高压室;Dyne Testing,Staffordshire,United Kingdom)或通过使用表面能测试笔或墨水(例如,参见Dyne Testing,Staffordshire,United Kingdom)很容易地来实现。

[0080] 如本文所用,对于SFAE,“可剥离的”意指一旦施用,SFAE涂料可以从基于纤维素的材料上去除(例如,可通过操控物理性质来去除)。如本文所用,对于SFAE,“不可剥离的”意指一旦施用,SFAE涂料基本上不可逆地粘合到基于纤维素的材料上(例如,可通过化学方法来去除)。

[0081] 如本文所用,“蓬松的”意指具有原棉或聚苯乙烯泡沫颗粒(Styrofoam peanut)外观的轻的(airy)固体材料。在实施方案中,蓬松材料可以由纳米纤维素纤维(例如,MFC)纤维素纳米晶体和/或纤维素长丝和糖脂肪酸酯制成,其中所得的纤维或长丝或晶体是疏水的(和可分散的),并可用于复合材料(例如,混凝土、塑料等)中。

[0082] 如本文所用,“溶液中的纤维”或“纸浆”意指通过从木材、纤维作物或废纸中化学或机械分离纤维素纤维而制备的木质纤维素的纤维材料。在一个相关方面,在通过本文公开的方法处理纤维素纤维的情况下,纤维素纤维本身含有结合的糖脂肪酸酯作为独立的实体,并且其中结合的纤维素纤维具有与游离纤维不同且独特的特性(例如,纸浆纤维素或纤维素纤维或纳米纤维素或微原纤化的纤维素-糖脂肪酸酯结合的材料不会像未结合的纤维那样容易在纤维之间形成氢键)。

[0083] 如本文所用,“可再浆化的”意指制造适合压碎成软的、无形状的团块以在纸或纸板的制造中再次利用的纸或纸板产品。

[0084] 如本文所用,“可调的”,包括其语法上的变化,意指调整或适应过程以实现特定的结果。

[0085] 如本文所用,“粘性”意指所施加的涂层中出现缺陷,所述缺陷在被触碰时具有轻微的粘性。可使用倒置探针机(ASTM D2979)测试此类性能。

[0086] 如本文所用,“水接触角”意指通过液体测得的角度,其中液体/蒸气界面接触固体表面。它量化了液体对固体表面的润湿性。接触角反映了相对于各自与其自身类型的相互作用的强度,液体和固体分子彼此相互作用有多强。在许多高度亲水的表面上,水滴显示出 0° 至 30° 的接触角。通常,如果水接触角大于 90° ,则认为固体表面是疏水性的。使用光学表面张力计可以容易地获得水接触角(参见,例如,Dyne Testing,Staffordshire,United Kingdom)。

[0087] 如本文所用,“水蒸气渗透性”意指透气性或纺织品转移水分的能力。至少有两种不同的测量方法。一种是根据ISO 15496的MVTR测试(湿气透过率),其描述了织物的水蒸气透过率(WVP),因此描述了汗液向外部空气传输的程度。这些测量值决定了24小时内有多少克的水分(水蒸汽)通过一平方米的织物(该水平越高,透气性越高)。

[0088] 在一方面,可以使用TAPPI T 530Hercules施胶度(size)测试(即,通过耐油墨性对纸张进行施胶度测试)来测定耐水性。通过Hercules方法测得的耐油墨性最好归类为渗透度的直接测试。其他归类方法则将其归类为渗透速率测试。对于“测量施胶度”而言没有最好的测试。测试的选择取决于最终用途和工厂(mill)控制需求。此方法尤其适合用作为工厂控制施胶度测试,以准确检测施胶度水平的变化。其提供了浮墨测试的灵敏度,同时提

供了可重复的结果、较短的测试时间和自动终点测定。

[0089] 施胶度是许多纸的重要特征,其通过对水性液体渗透或吸收到纸中的抵抗力来测量。典型的这些纸是袋子、容器纸板、肉食包纸(butcher's wrap)、书写和某些印刷等级的纸。

[0090] 如果已经在测试值和纸张最终用途性能之间建立了可接受的相关性,则该方法可用于监控用于特定最终用途的纸或纸板的生产。由于测试和渗透剂的性质,其可能未必具有足够的相关性以适用于所有最终用途要求。该方法通过渗透速率来测量施胶度。其他方法通过表面接触、表面渗透或吸收来测量施胶度。根据模拟最终用途中水接触或吸收方式的能力来选择施胶度测试。该方法还可以用于优化施胶化学品的使用成本。

[0091] 如本文所用,“透氧率”意指聚合物允许气体或流体通过的程度。材料的透氧率(Dk)是扩散率(D)(即氧分子穿过材料的速度)和溶解度(k)(或材料中每体积吸收的氧分子的量)的函数。透氧率(Dk)的值通常落在 $10\text{--}150 \times 10^{-11} (\text{cm}^2 \text{ ml O}_2) / (\text{s ml mmHg})$ 的范围内。在水凝胶含水量和透氧率(单位:Barrer单位)之间已经被证明有半对数关系。国际标准化组织(ISO)对压力使用SI单位“百帕(hPa)”来规定渗透率。因此, $Dk = 10^{-11} (\text{cm}^2 \text{ ml O}_2) / (\text{s ml hPa})$ 。通过将Barrer单位乘以常数0.75,可以将其转换为hPa单位。

[0092] 如本文所用,“可生物降解的”,包括其语法上的变型,意指能够通过生物的作用(例如,通过微生物)而被分解成尤其是无害的产品。

[0093] 如本文所用,“可回收的”,包括其语法上的变型,意指可处理的或可加工的材料(用过的和/或废弃的物品),以使所述材料适于再利用。

[0094] 如本文所用,“胶乳”意指聚合物微粒在水性介质中的稳定分散体(乳液)。它存在于自然界中,但也可通过聚合已用表面活性剂乳化的单体(例如苯乙烯)制成合成胶乳。自然界中发现的胶乳是一种存在于10%的开花植物(被子植物)中的乳白色液体。它是一种由蛋白质、生物碱、淀粉、糖、油、单宁、树脂和树胶组成的复杂的乳液,其暴露在空气中会凝结。

[0095] 如本文所用,“填料”意指添加到造纸配料中以改善纸张的光学和物理特性的细碎白色矿物(或颜料)。颗粒用于填充纤维之间的空间和缝隙,从而制造出具有增强的亮度、不透明度、平滑度、光泽度和可印刷性,但通常具有较低的粘合强度和撕裂强度的纸张。常见的造纸填料包括粘土(高岭土、膨润土)、碳酸钙(GCC和PCC)、滑石粉(硅酸镁)和二氧化钛。

[0096] 如本文所用,“Gurley秒”或“Gurley数”是描述在4.88英寸水柱的压差下(0.176psi)100立方厘米(分升)的空气通过1.0平方英寸的给定材料所需的秒数的单位(ISO 5636-5:2003)(孔隙度(Porosity))。另外,对于刚度,“Gurley数”是对一块垂直保持的材料测量使所述材料偏转给定量所需的力的单位(1毫克的力)。该值可以在Gurley Precision Instruments设备(Troy, New York)上测量。

[0097] HLB——表面活性剂的亲水亲脂平衡,是亲水或亲脂程度的量度,其通过计算分子的不同区域的值来测定。

[0098] 描述于1954年的用于非离子表面活性剂的Griffin方法计算如下:

[0099] $HLB = 20 \times M_h / M$

[0100] 其中 M_h 是分子亲水部分的分子量,并且M是整个分子的分子量,结果为0至20的数值。HLB值为0对应于完全亲脂/疏水分子,而值为20对应于完全亲水/疏脂分子。

[0101] HLB值可用于预测分子的表面活性剂特性:

[0102] <10:脂溶性(水不溶性)

[0103] >10:水溶性(脂不溶性)

[0104] 1.5至3:消泡剂

[0105] 3至6:W/O(油包水)乳化剂

[0106] 7至9:润湿和铺展剂

[0107] 13至15:洗涤剂

[0108] 12至16:O/W(水包油)乳化剂

[0109] 15至18:增溶剂或助水溶剂(hydrotrope)

[0110] 在一些实施方案中,本文公开的糖脂肪酸酯(或包括所述酯的组合物)的HLB值可在较低范围内。在其他实施方案中,本文公开的糖脂肪酸酯(或包括所述酯的组合物)的HLB值可在中等至较高范围内。在实施方案中,可以使用具有不同HLB值的混合SFAE。

[0111] 如本文所用,“SEFOSE®”表示由大豆油制成的蔗糖脂肪酸酯(大豆油脂肪酸盐(soyate)),其可以商品名SEFOSE 1618U从Procter&Gamble Chemicals(Cincinnati,OH)商购获得(参见下文的蔗糖多大豆油脂肪酸盐),其含有一种或多种不饱和脂肪酸。如本文所用,“OLEAN®”表示可从Procter&Gamble Chemicals商购获得的具有式 $C_{n+12}H_{2n+22}O_{13}$ 的蔗糖脂肪酸酯,其中所有脂肪酸都是饱和的。另外,SFAE可以从Mitsubishi Chemicals Foods Corporation(Tokyo,JP)购得,该公司提供多种这类SFAE。

[0112] 如本文所用,“大豆油脂肪酸盐”意指来自大豆油的脂肪酸的盐的混合物。

[0113] 如本文所用,“含油种子脂肪酸”意指来自植物的脂肪酸,所述植物包括但不限于大豆、花生、油菜籽、大麦、芥花籽(canola)、芝麻籽、棉籽、棕榈仁、葡萄籽、橄榄、红花、向日葵、干椰子仁、玉米、椰子、亚麻籽、榛子、小麦、大米、马铃薯、木薯、豆科作物、山茶籽(camelina seeds)、芥末籽及它们的组合。

[0114] 如本文所用,“湿强度”意指将纸保持在一起的纤维网在纸湿时抵抗断裂力的程度的量度。湿强度可以使用Thwing-Albert Instrument Company(West Berlin,NJ)的Finch湿强度设备(Finch Wet Strength Device)来测量。其中湿强度通常受湿强度添加剂的影响,所述添加剂例如碱性熟化阳离子树脂(kymene)、阳离子乙二醛化(glyoxalated)树脂、聚酰胺基胺-表氯醇树脂、聚胺-表氯醇树脂,包括环氧树脂。在实施方案中,本文公开的经SFAE涂覆的基于纤维素的材料在不存在此类添加剂的情况下实现了这样的湿强度。

[0115] 如本文所用,“湿”意指被水或另一种液体覆盖或饱和。

[0116] 在实施方案中,本文公开的方法包括将胶乳与糖脂肪酸酯混合以形成水性涂料并将所述涂料施用到纤维素材料,其中所述方法任选地包括使经接触的基于纤维素的材料暴露于热、辐射、催化剂或它们的组合足够的时间,以将涂料结合到基于纤维素的材料上。在一个相关方面,这样的辐射可以包括但不限于UV、IR、可见光或它们的组合。在另一个相关方面,反应可以在室温(即25℃)至约150℃、约50℃至约100℃,或约60℃至约80℃下进行。此外,与未经如此处理的纤维素质材料的表面相比,所得纤维素质材料的表面显示出较低的Cobb值。

[0117] 如本文所公开的,所有糖——包括单糖、二糖和三糖——的脂肪酸酯均适用于与本发明的这个方面有关的用途。在一个相关方面,糖脂肪酸酯可以是单酯、二酯、三酯、四

酯、五酯、六酯、七酯或八酯及它们的组合,包括脂肪酸部分可以是饱和的、不饱和的或它们的组合。

[0118] 不受理论的束缚,糖脂肪酸酯和基于纤维素的材料之间的相互作用可以通过离子的、疏水的、范德华相互作用,或共价键,或它们的组合来进行。在一个相关方面,糖脂肪酸酯结合至基于纤维素的材料基本上是不可逆的(例如,使用包括饱和及不饱和脂肪酸的组合的SFAE)。

[0119] 此外,在足够的浓度下,仅糖脂肪酸酯的结合就足以使基于纤维素的材料疏水:即,在不添加蜡、松香、树脂、双烯酮、虫胶、乙酸乙烯酯、PLA、PEI、油、其他防水的化学物质或其组合(即,第二疏水剂)的情况下实现疏水性,包括其他特性例如,尤其是基于纤维素的材料的强化、硬化和膨松仅通过糖脂肪酸酯的结合来实现。

[0120] 所公开的本发明的一个优点是多个脂肪酸链与纤维素以及与结构中的两个糖分子反应,例如所公开的蔗糖脂肪酸酯产生刚性交联网络,导致纤维网如纸、纸板、气流成网和湿法成网的非织造物和纺织品的强度提高,因此可以克服一些填料(例如碳酸钙和较低粘合强度和撕裂强度)的潜在不良影响。这在其他施胶或疏水处理化学品中通常不存在。本文公开的糖脂肪酸酯还产生/增加湿强度,这是使用许多其他防水化学品时不存在的特性。

[0121] 另一个优点是,所公开的糖脂肪酸酯使纤维软化,增大了它们之间的距离,因此增大体积而没有显著增加重量。另外,本文公开的改性的基于纤维和纤维素的材料可以再制浆。此外,例如,水不能容易地“冲”过低的表面能阻隔而进入纸张中。

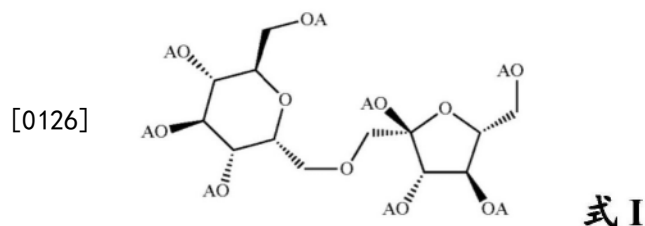
[0122] 饱和的SFAE通常在标称加工温度下为固体,而不饱和的SFAE通常为液体。这能够在水性涂料中形成均匀、稳定的饱和SFAE分散体,而不会与通常亲水的其他涂料组分发生明显的相互作用或不相容。另外,这种分散体能够制备高浓度的饱和SFAE,而不会不利地影响涂料流变性、均匀的涂料施用或涂料性能特征。当饱和的SFAE颗粒在涂层加热、干燥和固结时熔融并铺展时,涂料表面将变得疏水。在实施方案中,公开了一种制造即使在暴露于水时也能保持强度的体积大的纤维结构的方法。通常,经干燥的纤维浆料形成致密的结构,这些结构在暴露于水时很容易分解。使用所公开的方法制备的成形纤维产品可以包括:重量轻、坚固并且对暴露于水和其他液体有耐受性的纸板(paper plates)、饮料盛装物(例如,杯)、盖、食物托盘和包装。

[0123] 在实施方案中,可将糖脂肪酸酯与聚乙烯醇(PvOH)混合以制造用于防水涂料的施胶剂。如本文所公开的,已经证明了糖脂肪酸酯和PvOH之间的协同关系,包括对于无机混合物,可以减少PvOH的量。尽管本领域已知PvOH本身是一种良好的成膜剂,并与纤维素形成强的氢键,但它对水,尤其是热水的耐受性不是很强。在一些方面,PvOH的使用有助于使糖脂肪酸酯乳化成水性涂料。在一方面,PvOH为糖脂肪酸酯提供了丰富的OH基团来源以使沿着纤维交联,这增加了纸的强度,例如,特别是湿强度,以及超出单独使用PvOH可能达到的耐水性。对于在糖上具有游离羟基的饱和糖脂肪酸酯,也可以使用交联剂例如二醛(例如乙二醛、戊二醛等)。

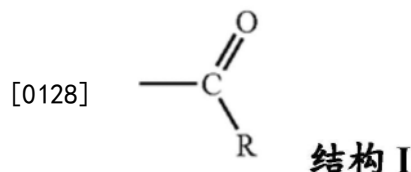
[0124] 在实施方案中,糖脂肪酸酯包括蔗糖脂肪酸酯或基本上由蔗糖脂肪酸酯组成。许多方法是已知的并且可用于制备或以其他方式提供本发明的糖脂肪酸酯,并且所有这些方法均被认为可在本发明的宽的范围内使用。例如,在某些实施方案中,可能优选的是,通过将糖与一种或多种由含油种子获得的脂肪酸部分进行酯化来合成脂肪酸酯,所述含油种子

包括但不限于大豆油、向日葵油、橄榄油、芥花籽油、花生油,以及它们的混合物。

[0125] 在实施方案中,糖脂肪酸酯包括糖部分,包括但不限于蔗糖部分,其在一个或多个羟基氢处被酯部分取代。在一个相关方面,二糖酯具有式I的结构。



[0127] 其中“A”为氢或以下结构I:



[0129] 其中,“R”是具有约8至约40个碳原子的直链、支链或环状的饱和或不饱和的脂族或芳族部分,并且其中至少一个“A”——至少一个、至少两个、至少三个、至少四个、至少五个、至少六个、至少七个和式的所有八个“A”部分——符合结构I。在一个相关方面,本文所述的糖脂肪酸酯可以是单酯、二酯、三酯、四酯、五酯、六酯、七酯或八酯,以及它们的组合,其中脂族基团可以是全部饱和的或者可以含有饱和和/或不饱和基团或其组合。

[0130] 合适的“R”基团包括任意形式的脂族部分,包括含有一个或多个取代基的那些,所述取代基可以出现在该部分的任意碳上。还包括这样的脂族部分:在该部分内包括官能团,例如醚、酯、硫代、氨基、二氧磷基等。还包括低聚物和聚合物脂族部分,例如,脱水山梨糖醇、聚脱水山梨糖醇和多元醇部分。可以附加到包括“R”基团的脂族(或芳族)部分上的官能团的实例包括但不限于卤素、烷氧基、羟基、氨基、醚和酯官能团。在一方面,所述部分可具有交联官能度。在另一方面,SFAE可以交联到表面(例如,活化的粘土/颜料颗粒)。在另一方面,存在于SFAE上的双键可用于促进在其他表面上的反应。

[0131] 合适的二糖包括棉子糖、麦芽糖(maltodextrose)、半乳糖、蔗糖、葡萄糖组合物、果糖组合物、麦芽糖、乳糖、甘露糖组合物、赤藓糖组合物、异麦芽糖、异麦芽酮糖(isomaltulose)、海藻糖、海藻酮糖(trehalulose)、纤维二糖、昆布二糖、壳二糖及它们的组合。

[0132] 在实施方案中,用于添加脂肪酸的基材可以包括淀粉、半纤维素、木质素或它们的组合。

[0133] 在实施方案中,组合物包括淀粉脂肪酸酯,其中所述淀粉可来自任意合适的来源,如马齿型玉米淀粉(dent corn starch)、糯玉米淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉、大米淀粉、西米淀粉、木薯淀粉、高粱淀粉、番薯淀粉及它们的混合物。

[0134] 更详细地,淀粉可以是未改性的淀粉,或已经通过化学、物理或酶促改性方法改性的淀粉。

[0135] 化学改性包括用能产生改性淀粉(例如,可塑性淀粉材料(plastarch material))的化学品对淀粉的任意处理。化学改性包括但不限于淀粉解聚、淀粉氧化、淀粉还原、淀粉醚化、淀粉酯化、淀粉硝化、淀粉脱脂、淀粉疏水化等。化学改性的淀粉也可以通过使用任意

化学处理的组合来制备。化学改性淀粉的实例包括烯基琥珀酸酐(特别是辛烯基琥珀酸酐)与淀粉反应以生成疏水性酯化淀粉;2,3-环氧丙基三甲基氯化铵与淀粉反应以生成阳离子淀粉;环氧乙烷与淀粉反应以生成羟乙基淀粉;次氯酸盐与淀粉反应以生成氧化淀粉;酸与淀粉反应以生成酸解聚淀粉;用溶剂如甲醇、乙醇、丙醇、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等对淀粉进行脱脂,以生成脱脂淀粉。

[0136] 物理改性的淀粉是以提供物理改性淀粉的任意方式进行了物理处理的任意淀粉。物理改性包括但不限于在水存在下对淀粉进行热处理、在无水存在下对淀粉进行热处理、通过任意机械手段使淀粉颗粒破碎、对淀粉进行加压处理以使淀粉颗粒熔融等。物理改性的淀粉也可以通过使用任意物理处理的组合来制备。物理改性淀粉的实例包括在水性环境中对淀粉进行热处理以使淀粉颗粒溶胀而不会使颗粒破裂;对无水淀粉颗粒进行热处理以引起聚合物重排;通过机械粉碎使淀粉颗粒破碎;以及通过挤出机对淀粉颗粒进行加压处理以使淀粉颗粒熔融。

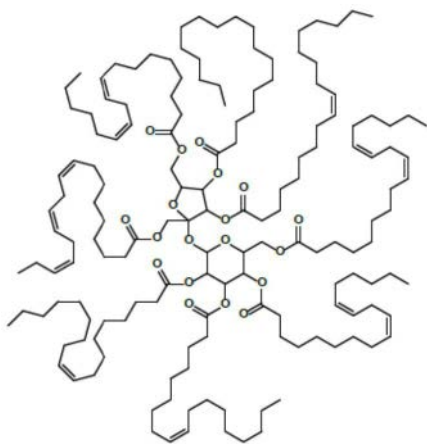
[0137] 酶促改性淀粉是以提供酶促改性淀粉的任意方式进行了酶促处理的任意淀粉。酶促改性包括但不限于 α -淀粉酶与淀粉的反应、蛋白酶与淀粉的反应、脂肪酶与淀粉的反应、磷酸化酶与淀粉的反应、氧化酶与淀粉的反应等。可以通过使用任意酶促处理的组合来制备酶促改性的淀粉。淀粉的酶促改性的实例包括 α -淀粉酶与淀粉反应以生成解聚淀粉; α -淀粉酶脱支酶与淀粉反应以生成脱支淀粉;蛋白酶与淀粉反应以生成蛋白质含量降低的淀粉;脂肪酶与淀粉反应以生成脂质含量降低的淀粉;磷酸化酶与淀粉反应以生成酶促改性的磷酸化淀粉;以及氧化酶与淀粉反应以生成酶氧化淀粉。

[0138] 二糖脂肪酸酯可以是根据式I的蔗糖脂肪酸酯,其中,“R”基团是脂族的并且是直链或支链的、饱和的或不饱和的,并且具有约8至约40个碳原子。

[0139] 如本文所用,术语“糖脂肪酸酯”和“蔗糖脂肪酸酯”包括具有不同纯度的组合物以及任意纯度水平的化合物的混合物。例如,糖脂肪酸酯化合物可以是基本上纯的材料,即可以包含具有给定数目的仅被一种结构I部分取代的“A”基团的化合物(即,所有“R”基团是相同的,并且所有的糖部分被相同程度地取代)。其还包括包含两种或更多种糖脂肪酸酯化合物的共混物的组合物,所述两种或更多种糖脂肪酸酯化合物的取代度不同,但是其中所有取代基均具有相同的“R”基团结构。其还包括这样的组合物:其为具有不同的“A”基团取代度的化合物的混合物,并且其中“R”基团取代基部分独立地选自两个或更多个结构I的“R”基团。在一个相关方面,“R”基团可以相同或可以不同,包括组合物中的所述糖脂肪酸酯可以相同或可以不同(即,不同糖脂肪酸酯的混合物)。

[0140] 对于本发明的组合物,该组合物可以包括具有高取代度的糖脂肪酸酯化合物。在实施方案中,所述糖脂肪酸酯是蔗糖多大豆油脂肪酸酯。

[0141]

[0142] 蔗糖多大豆油脂肪酸酯 (**SEFOSE®** 1618U)

[0143] 糖脂肪酸酯可以通过已知的酯化方法用基本上纯的脂肪酸进行酯化来制备。它们还可以通过使用糖和脂肪酸甘油酯形式的脂肪酸酯进行酯交换来制备,所述脂肪酸甘油酯来自例如天然来源,例如,从含油种子中提取的油(例如大豆油)中发现的那些。使用脂肪酸甘油酯进行的提供蔗糖脂肪酸酯的酯交换反应被记载于例如美国专利第3,963,699号;第4,517,360号;第4,518,772号;第4,611,055号;第5,767,257号;第6,504,003号;第6,121,440号;和第6,995,232号,以及W01992004361 A1中,均通过引用整体纳入本文。

[0144] 除了通过酯交换反应制备疏水性蔗糖酯以外,还可以通过使酰氯与含有与蔗糖类似的环结构的多元醇直接反应而在纤维性、纤维素质制品中获得类似的疏水性。

[0145] 如上所述,蔗糖脂肪酸酯可以通过对蔗糖进行酯交换由甲基酯原料来制备,所述甲基酯原料由来自天然来源的甘油酯制备(参见,例如,6,995,232,通过引用整体纳入本文)。由于脂肪酸的来源,用于制备蔗糖脂肪酸酯的原料含有一定范围的具有含有12至40个碳原子的脂肪酸部分的饱和及不饱和脂肪酸甲酯。这将反映在由这种来源制得的产物蔗糖脂肪酸酯中,因为包含该产物的蔗糖部分将含有酯部分取代基的混合物,其中,对于上面的结构式I,“R”基团将是具有12至26个碳原子以一定比例的混合物,所述比例反映了用于制备蔗糖酯的原料。为了进一步说明这一点,来自大豆油的蔗糖酯将是具有“R”基团结构的物质的混合物,该“R”基团结构反映出大豆油包括26重量%的油酸甘油三酯($\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_7-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$)、49重量%的亚油酸甘油三酯($\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_3-[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}]_2-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$)、11重量%的亚麻酸甘油三酯($\text{H}_3\text{C}-[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}]_3-[-\text{CH}_2]_7-\text{C}(\text{O})\text{OH}$)和14重量%的各种饱和脂肪酸的甘油三酯,如Merck Index的第七版中所述,其通过引用纳入本文。所有这些脂肪酸部分均表示在产物蔗糖脂肪酸酯中取代基的“R”基团中。因此,当在本文中将蔗糖脂肪酸酯称为使用源自天然来源的脂肪酸原料的反应的产物(例如蔗糖大豆油脂肪酸酯)时,该术语旨在包括由于制备蔗糖脂肪酸酯的来源而通常发现的所有各种成分。在一个相关方面,所公开的蔗糖脂肪酸酯可以显示出低的粘度(例如,在室温下或在标准大气压下约10至2000厘泊)。在另一方面,不饱和脂肪酸可以具有一个、两个、三个或更多个双键。

[0146] 在本发明的实施方案中,糖脂肪酸酯,以及在某些方面,二糖酯,由具有平均大于约6个碳原子、约8至16个碳原子、约8至约18个碳原子、约14至约18个碳原子、约16至约18个碳原子、约16至约20个碳原子和约20至约40个碳原子的脂肪酸形成。

[0147] 在实施方案中,糖脂肪酸酯可以不同浓度存在以实现防粘性能或作为调节聚合物

粘附性能的手段。在一方面,当糖脂肪酸酯(SFAE)与聚合物混合时,SFAE可以混合物的约0.1%至约1%、1%至约5%、约5%至约10%、约20%、约30%、约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%、约95%、约99%存在,基于干物质计。在一个相关方面,聚合物可以约0.1%至约1%、1%至约5%、约5%至约10%、约20%、约30%、约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%、约95%或约99%存在,基于干物质计。在实施方案中,聚合物包括但不限于PvOH、淀粉、苯乙烯-丁二烯胶乳、苯乙烯-丙烯酸酯胶乳、羧基化苯乙烯-丁二烯胶乳、低聚物稳定的苯乙烯-丙烯酸共聚物胶乳、表面活性剂稳定的苯乙烯-丙烯酸共聚物胶乳、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙烯基乙酸酯、,丙烯酸树脂及其组合。在一方面,SFAE和聚合物组合物不包括其他防粘剂。

[0148] 在实施方案中,基于纤维素的材料包括但不限于纸、纸板、纸张、纸浆、杯、盒、托盘、盖、离型纸/衬、堆肥袋、购物袋、装运袋、咸肉衬板、茶袋、绝缘材料、用于咖啡或茶的容器、管和输水管道、食品级一次性餐具、盘和瓶、用于电视和移动设备的屏幕、衣服(例如棉或棉混纺)、绷带、压敏标签、压敏胶带、女性用品和将在身体上或内部使用的医疗器械如避孕用具、药物递送装置、用于药品(例如药丸、片剂、栓剂、凝胶等)的容器等。此外,所公开的涂料技术可用于家具和室内装饰品、户外露营设备等。

[0149] 在一方面,本文所述的涂料对约3至约9之间的pH具有耐受性。在一个相关方面,pH可为约3至约4、约4至约5、约5至约7、约7至约9。

[0150] 在实施方案中,将链烷酸衍生物与糖脂肪酸酯混合以形成乳液,其中该乳液用于处理基于纤维素的材料。

[0151] 在实施方案中,糖脂肪酸酯可以是乳化剂,并且可以包含一种或更多种单酯、二酯、三酯、四酯、五酯、六酯、七酯或八酯的混合物。在另一方面,糖脂肪酸酯的脂肪酸部分可以含有饱和基团、不饱和基团或它们的组合。在一方面,含有糖脂肪酸酯的乳液可含有蛋白质、多糖和/或脂质,包括但不限于乳蛋白(例如酪蛋白、乳清蛋白等)、小麦蛋白、明胶、醇溶谷蛋白(例如玉米醇溶蛋白)、大豆分离蛋白、淀粉、乙酰化多糖、藻酸盐、角叉菜胶、壳聚糖、菊粉、长链脂肪酸、蜡及它们的组合。

[0152] 在实施方案中,本文公开的糖脂肪酸酯乳化剂可用于承载涂料或用于造纸的其他化学品,所述其他化学品包括但不限于纤滑石、酯、二酯、醚、酮、酰胺、腈、芳族化合物(例如,二甲苯、甲苯)、酰卤、酸酐、烷基烯酮二聚体(AKD)、雪花石膏、海藻酸(alginate)、明矾、albarine、胶(glue)、碳酸钡、硫酸钡、二氧化氯、白云石、二亚乙基三胺五乙酸盐、EDTA、酶、甲脒硫酸盐、瓜尔胶、石膏、石灰、硫酸氢镁、石灰乳、氧化镁乳、聚乙烯醇(PvOH)、松香、松香皂、satin、皂/脂肪酸、硫酸氢钠、碱灰(soda ash)、二氧化钛、表面活性剂、淀粉、改性淀粉、烃类树脂、聚合物、蜡、多糖、蛋白质、胶乳及它们的组合。在实施方案中,所公开的混合物可含有一种或多种SFAE和一种或多种以下的无机颗粒:粘土(高岭土、膨润土)、碳酸钙(GCC和PCC)、滑石(硅酸镁)和二氧化钛。

[0153] 在实施方案中,相对于未经处理的含纤维素材料,通过本文公开的方法产生的含纤维素材料显示出更大的疏水性或耐水性。在一个相关方面,相对于未经处理的含纤维素材料,处理过的含纤维素材料显示出更大的疏脂性或耐油脂性。在另一个相关方面,处理过的含纤维素的材料可以是可生物降解的、可堆肥的和/或可回收的。在一方面,经处理的含纤维素材料是疏水的(耐水的)和疏脂的(耐油脂的)。

[0154] 在实施方案中,与未处理的相同材料相比,经处理的含纤维素材料可以具有改善的机械特性。例如,通过本文公开的方法处理的纸袋表现出增加的破裂强度、Gurley数、拉伸强度和/或最大负载能量。在一方面,破裂强度增加了约0.5至1.0倍、约1.0至1.1倍、约1.1至1.3倍、约1.3至1.5倍。在另一方面,Gurley数增加了约3至4倍、约4至5倍、约5至6倍和约6至7倍。在另一方面,拉伸应变增加了约0.5至1.0倍、约1.0至1.1倍、约1.1至1.2倍和约1.2至1.3倍。且在另一方面,最大负载能量增加了约1.0至1.1倍、约1.1至1.2倍、约1.2至1.3倍和约1.3至1.4倍。

[0155] 在实施方案中,含纤维素的材料是原纸(base paper),所述原纸包含微纤化纤维素(MFC)或纤维素纳米纤维(CNF),其记载于例如,美国专利申请公开第2015/0167243号(通过引用整体纳入本文)中,其中MFC或CNF在成形过程和造纸过程中加入和/或作为涂料或第二层添加至先前形成的层,以减小所述原纸的孔隙度。在一个相关方面,使原纸与如上所述的糖脂肪酸酯接触。在另一个相关方面,使经接触的原纸进一步与聚乙烯醇(PvOH)接触。在实施方案中,所得的经接触的原纸可调节地耐水和耐脂质。在一个相关方面,所得原纸可显示出至少约10-15,或至少约100、至少约200至约350的Gurley值(即,Gurley空气阻力(秒/100cc,20oz.cyl.))。在一方面,糖脂肪酸酯涂料可以是一层或多层的层合物,或者可以提供一层或多层作为层合物,或者可以减少一层或多层的涂料量以实现相同的性能效果(例如,耐水性、耐油脂性等)。在一个相关方面,层合物可包含可生物降解和/或可堆肥的热封剂或粘合剂。

[0156] 在实施方案中,糖脂肪酸酯可以配制成乳液,其中乳化剂的选择和用量由组合物的性质和试剂促进糖脂肪酸酯分散的能力决定。在一方面,乳化剂可包括但不限于水、缓冲剂、聚乙烯醇(PvOH)、羧甲基纤维素(CMC)、胶乳、乳蛋白、小麦谷蛋白、明胶、醇溶谷蛋白、分离大豆蛋白、淀粉、乙酰化多糖、藻酸盐、角叉菜胶、壳聚糖、菊粉、长链脂肪酸、蜡、琼脂、藻酸盐、甘油、树胶、卵磷脂、泊洛沙姆(poloxamer)、单甘油、二甘油、磷酸一钠、单硬脂酸酯、丙二醇、清洁剂、鲸蜡醇及它们的组合。在另一方面,糖酯:乳化剂的比例可以为约0.1:99.9、约1:99、约10:90、约20:80、约35:65、约40:60,以及约50:50。对于本领域技术人员显而易见的是,比例可以根据最终产品所需的特性而改变。

[0157] 在实施方案中,糖脂肪酸酯可以与用于内部和表面施胶的一种或多种涂料组分组合(单独或组合),所述涂料组分包括但不限于粘合剂(例如淀粉、大豆蛋白、聚合物乳液、PvOH、胶乳)和添加剂(例如乙二醛、乙二醛化树脂、锆盐、硬脂酸钙、卵磷脂油酸酯、聚乙烯乳液、羧甲基纤维素、丙烯酸聚合物、藻酸盐、聚丙烯酸酯胶、聚丙烯酸酯、杀微生物剂、油基消泡剂、硅酮基消泡剂、芪(stilbene)、直接染料和酸性染料)。在一个相关方面,此类组分可提供一种或多种特性,包括但不限于建立多细孔结构、提供光散射表面、改善油墨接受性、改善光泽度、结合颜料颗粒、将涂料粘合到纸上、强化基片、填充颜料结构中的孔、降低水敏感性、防止胶印中的湿刮痕、防止刮刀刮擦、改善超级压光中的光泽度、减少粉尘、调节涂料粘度、提供保水性、分散颜料、保持涂料分散、防止涂料/涂料颜色变质、控制起泡、减少夹带的空气和涂料凹孔、增加白度和亮度,以及控制颜色和色调。对于本领域技术人员显而易见的是,可以根据最终产品所需的特性改变组合。

[0158] 在实施方案中,使用所述糖脂肪酸酯的方法可用于通过以下方式来降低初级/次级涂料(例如,硅酮基的层、淀粉基的层、粘土基的层、PLA层、生物PBS、PEI层等)的施用成

本：提供显示出必要特性（例如，耐水性、低表面能等）的材料层，从而减少实现相同特性所需的初级/次级层的量。在一方面，可以将材料涂覆在SFAE层的顶部（例如，热封剂）。在实施方案中，该组合物不含碳氟化合物和硅酮。

[0159] 在实施方案中，组合物同时增加了经处理的产品的机械稳定性和热稳定性。在一方面，表面处理在约-100℃至约300℃之间的温度下是热稳定的。在另一个相关方面，基于纤维素的材料的表面显示出约60°至约120°的水接触角。在另一个相关方面，表面处理在约200℃至约300℃的温度下是化学稳定的。

[0160] 可以用改性组合物通过例如浸渍来处理基材（其可以在施用之前进行干燥（例如，在约80-150℃下）），并使表面暴露于该组合物少于1秒。可以加热基材以干燥表面，然后经改性的材料就可以使用。在一方面，根据本文公开的方法，可以通过通常在造纸厂中进行的任何合适的涂覆/施胶方法来处理基材（参见，例如Smook, G., “Surface Treatments,” 于“Handbook for Pulp&Paper Technologists”中，(2016)，第4版，第18章，第293-309页，TAPPI Press, Peachtree Corners, GA USA, 其通过引用整体纳入本文）。

[0161] 在实施本发明时不需要特别制备材料，尽管对于某些应用，可以在处理之前对材料进行干燥。在实施方案中，所公开的方法可以在任意基于纤维素的表面上使用，包括但不限于膜、刚性容器、纤维、纸浆、织物等。在一方面，糖脂肪酸酯或涂料剂可以通过以下方法施用：常规施胶机（立式、倾斜式、卧式）、门辊施胶机、计量施胶机、压延施胶、管施胶、机上、机外、单面涂覆机、双面涂覆机、短驻留、同时双面涂覆机、刮刀式或棒式涂覆机、凹版涂覆机、凹版印刷、柔版印刷、喷墨印刷、激光印刷、超级压光及它们的组合。

[0162] 根据来源，纤维素可以是纸、纸板、纸浆、软木纤维、硬木纤维或它们的组合，纳米纤维素、纤维素纳米纤维、晶须或微纤维、微纤化棉或棉混纺、其他非木材纤维（例如剑麻、黄麻或大麻、亚麻和稻草）、纤维素纳米晶体或纳米纤化纤维素。

[0163] 在实施方案中，所施用的糖脂肪酸酯涂料的量足以完全覆盖含纤维素的材料的至少一个表面。例如，在实施方案中，可以将糖脂肪酸酯涂料施用到容器的整个外表面、容器的整个内表面或它们的组合上，或者施用到原纸的一侧或两侧上。在其他实施方案中，膜的整个上表面可以被糖脂肪酸酯涂料覆盖，或者膜的整个下表面可以被糖脂肪酸酯涂料覆盖，或者上下表面均被覆盖。在一些实施方案中，设备/仪器的内腔可以被涂料覆盖，或者设备/仪器的外表面可以被糖脂肪酸酯涂料覆盖，或者内腔和外表面均被覆盖。在实施方案中，所施用的糖脂肪酸酯涂料的量足以部分覆盖含纤维素材料的至少一个表面。例如，只有那些暴露于环境气氛的表面被糖脂肪酸酯涂料覆盖，或只有那些不曝光于环境气氛的表面被糖脂肪酸酯涂料覆盖（例如，掩蔽）。如对本领域技术人员显而易见的，所施用的糖脂肪酸酯涂料的量可取决于待被涂覆的材料的使用。在一方面，一个表面可以涂覆有糖脂肪酸酯，而相对的表面可以涂覆有包括但不限于蛋白质、小麦谷蛋白、明胶、醇溶谷蛋白、分离大豆蛋白、淀粉、改性淀粉、乙酰化多糖、藻酸盐、角叉菜胶、壳聚糖、菊粉、长链脂肪酸、蜡及它们的组合的试剂。在一个相关方面，可以将SFAE添加到配料中，并且可以为在纤网(web)上得到的材料提供额外的SFAE涂料。

[0164] 可以使用任意合适的涂覆方法来递送在实施所述方法的该方面的过程中所施用的各种糖脂肪酸酯涂料和/或乳液中的任意一种。在实施方案中，糖脂肪酸酯涂料的涂覆方法包括沉浸、喷涂、涂刷、印刷以及任意这些方法中的任意组合，单独地或与适于实施所公

开的方法的其他涂覆方法一起。

[0165] 例如,通过增加糖脂肪酸酯的浓度,本文公开的组合物可以更广泛地与经处理的纤维素反应,最终结果再次显示出改善的防水/耐油脂特性。然而,更高的涂料重量并不一定意味着增加的耐水性。在一方面,各种催化剂可能导致更快的“固化”以精确调整糖脂肪酸酯的量以满足特定的应用。

[0166] 对于本领域技术人员显而易见的是,待处理的纤维素、糖脂肪酸酯、反应温度和暴露时间的选择是可以通过常规实验优化的方法参数,以适合最终产品的任何特定应用。

[0167] 衍生的材料具有改变的物理特性,该物理特性可以定义并使用本领域已知的适当测试进行测量。对于疏水性,分析方案可以包括但不限于接触角测量和水分吸收。其他特性包括刚度、WVTR、孔隙度、拉伸强度、基材降解不足、破裂和撕裂特性。American Society for Testing and Materials (方案ASTM D7334-08) 定义了要遵循的特定标准化方案。

[0168] 表面对各种气体如水蒸汽和氧气的渗透率也可以通过糖脂肪酸酯涂覆方法随着材料的阻隔功能增强而改变。量度渗透率的标准单位是Barrer,测量这些参数的方案也可以在公共领域获得(用于水蒸汽的ASTM std F2476-05和用于氧气的ASTM std F2622-8)。

[0169] 在实施方案中,根据当前公开的方法处理的材料表现出完全的可生物降解性,如通过在微生物侵袭下在环境中的降解所测量的。

[0170] 可以使用多种方法来限定和测试生物降解性,包括摇瓶法 (ASTM E1279-89 (2008)) 和Zahn-Wellens测试 (OECD TG 302B)。

[0171] 可使用多种方法来限定和测试可堆肥性,包括但不限于ASTM D6400。

[0172] 适用于通过本发明方法处理的材料包括各种形式的纤维素,如棉纤维、植物纤维如亚麻、木纤维、再生纤维素(人造丝和玻璃纸)、部分烷基化的纤维素(纤维素醚)、部分酯化的纤维素(醋酸人造丝)和其他改性的纤维素材料,这些材料的大部分表面都可用于反应/结合。如上所述,术语“纤维素”包括所有这些材料以及具有相似多糖结构并且具有相似特性的其他材料。在这些相对新的材料中,微原纤化纤维素(纤维素纳米纤维)(参见例如美国专利US 4,374,702和美国申请公开第2015/0167243号和第2009/0221812号,它们均通过引用整体纳入本文)特别适合用于本发明。在其他实施方案中,纤维素可以包括但不限于三乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝化纤维素(硝酸纤维素)、硫酸纤维素、赛璐珞(celluloid)、甲基纤维素、乙基纤维素、乙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、纤维素纳米晶体、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羧甲基纤维素及它们的组合。

[0173] 如本文所公开的纤维素的改性,除了增加疏水性之外,还可以增加它的拉伸强度、柔性和刚度,从而进一步拓宽了它的使用范围。由本申请公开的改性纤维素制备的或通过使用本申请公开的改性纤维素制备的全可生物降解产品和部分可生物降解产品,包括可回收和可堆肥的产品,都在本申请的范围內。

[0174] 在涂覆技术的可能应用中,此类物品包括但不限于用于各种目的的容器,如纸、纸板、纸浆、杯、盖、盒、托盘、离型纸/衬、堆肥袋、购物袋、管和输水管道、食品级一次性餐具、盘和瓶、用于电视和移动设备的屏幕、衣服(例如棉或棉混纺)、绷带、压敏标签、压敏胶带、女性用品,以及在身体上或体内使用的医疗设备如避孕用具、药物递送装置等。而且,公开的涂覆技术可用于家具和室内装饰品、户外露营设备等上。

[0175] 以下实施例旨在说明而非限制本发明。

[0176] 实施例

[0177] 实施例1.糖脂肪酸酯制剂

[0178] **SEFOSE**[®]在室温下为液体,含有该材料的所有涂料/乳液均在室温下使用台式刮涂(drawdown)装置施加。改变杆的类型和尺寸以产生一定范围的涂料重量。

[0179] 制剂1

[0180] 将50ml的**SEFOSE**[®]加入到含有195ml水和5克羧甲基纤维素(**FINNFIX**[®] 10; CP Kelco,Atlanta,GA)的溶液中。使用设置为5000rpm的Silverson均质器将此制剂混合1分钟。将此乳液涂覆在由漂白的硬木纸浆制成的50克原纸和由未漂白的软木组成的80克纸上。将两张纸放入烘箱(105℃)中15分钟以干燥。从烘箱中取出后,将纸放在实验台上,并通过移液器向每张纸施加10滴水(室温)。被选择用于该测试的原纸会立即吸收水滴,而涂覆有不同量**SEFOSE**[®]的纸则随着涂料重量的增加而表现出提高的耐水性水平(参见表1)。

[0181] 表1.使用**SEFOSE**[®]的原纸结果

涂料重量g/m ²	50g硬木原纸保水(分钟)	80g软木原纸保水(分钟)
3.2	1	0.5
4.1	14	9
6.4	30	25
8.5	50	40
9.2	100+	100+

[0183] 观察到在较重的片材中耐水性较小,并且除非片材干燥,否则不能获得耐水性。

[0184] 制剂2

[0185] 将**SEFOSE**[®]添加到杯子原料(cup stock)中:(注意这是未经MFC处理的单层原料。110克纸板,由桉木浆制成)。将50克**SEFOSE**[®]加入到200克5%煮过的乙基化淀粉(Ethylex 2025)中,并使用台式凯迪研磨机(kady mill)搅拌30秒。涂覆纸样品并将其在105℃的烘箱中放置15分钟。将10-15滴测试液滴放置在纸板的经涂覆侧上,并测量保水时间并将其记录在下表中。未经处理的纸板对照物上的水渗透是即时的(见表2)。

[0186] 表2.经**SEFOSE**[®]处理的杯子原料的热水渗透

施用量g/m ²	热水(80℃)渗透所需的时间
2.3	0.05小时
4.1	0.5小时
6.2	1.2小时
8.3	3.5小时
9.6	~16小时

[0188] 制剂3

[0189] 将纯的**SEFOSE**[®]温热至45℃并置于喷雾瓶中。对前一实施例中列出的纸原料以及一块纤维板和定量的棉布进行均匀喷雾。当将水滴放在样品上时,会在30秒内渗透到

基材中。然而,在105℃的烘箱中干燥15分钟后,水珠在被吸收到基材中之前就会蒸发。

[0190] 持续的研究关注 **SEFOSE**[®] 是否能与用于耐油和耐油脂涂料的化合物相容。

SEFOSE[®] 可用于耐水性和改善刚度。将240克纸板原料用于刚度测试。表3示出了结果。这些数据是在单涂料重量:5克/平方米下获得的,报告5个样品的平均数。结果以150-E型V-5Taber刚度测试仪记录,单位为Taber刚度。

[0191] 表3.刚度测试

[0192]	测试的样品	纵向刚度	横向刚度
	对照板-无涂料	77.6	51.8
	SEFOSE [®]	85.9	57.6
	芥酸	57.9	47.4
	棕榈酰氯	47.7	39.5

[0193] 实施例2.糖酯与纤维素质基材的结合

[0194] 为了测定 **SEFOSE**[®] 是否可逆地结合到纤维素质材料上,将纯 **SEFOSE**[®] 与纯纤维素以50:50的比例混合。使 **SEFOSE**[®] 在300°F下反应15分钟,然后将混合物用二氯甲烷(非极性溶剂)或蒸馏水萃取。将样品回流6小时,并对样品进行重量分析。

[0195] 表4.从纤维素质材料中萃取 **SEFOSE**[®]

[0196]	样品	总质量	SEFOSE [®] 质量	萃取的 SEFOSE [®]	SEFOSE [®] 的保留百分比
	CH ₂ Cl ₂	2.85	1.42	0.25	83%
	H ₂ O	2.28	1.14	0.08	93%

[0197] 实施例3.纤维素质表面的检测

[0198] 使用和不使用MFC的原纸的扫描电子显微镜图像说明,多孔性较低的原纸可能需要少得多的与表面发生反应的防水剂。图1-2显示了未经处理的中等孔隙度Whatman滤纸。图1和2示出了相对高的与衍生剂反应的暴露表面积。然而,它也示出了一种高度多孔的片材,其具有足够的空间供水逸出。图3和图4示出了再生纸浆制成的纸用MFC涂覆之前和之后的并排比较。(它们为相同样品的两个放大倍数,图像左侧明显没有MCF)。测试表明,多孔性低得多的片材的衍生化表现出长期水/蒸汽阻隔性能的更大可能。最后两张图像是在一张滤纸上以及相似放大倍数的用于对照的CNF涂覆纸上的平均“孔”的特写镜头。

[0199] 上面的数据表明了一个关键点:添加更多的材料会相应地提高性能。尽管不受理论的束缚,但未漂白的纸的反应似乎更快,这表明木质素的存在可以加快反应。

[0200] 诸如 **SEFOSE**[®] 的产品是液体,它可以容易地乳化,这一事实表明它可以容易地适用于造纸厂通常使用的涂覆设备中。

[0201] 实施例4“Phluphi”

[0202] 混合液体 **SEFOSE**[®] 并使其与漂白硬木纤维反应,以产生多种方法来制作防水手抄纸。当将蔗糖酯与形成片材前的纸浆混合时,发现其大部分保留在纤维中。经过充分的加热和干燥,形成了脆的、蓬松的但非常疏水的手抄纸。在该实施例中,将0.25克

SEFOSE[®]与4.0克漂白硬木纤维在6升水中混合。手动搅拌该混合物,将水排到标准手抄纸模具中。移出所得的纤维毡,并在325°F下干燥15分钟。所制得的片材显示出显著的疏水性,并且大大减少了纤维本身之间的氢键。(观察到水接触角大于100度。)可以加入乳化剂。

SEFOSE[®]与纤维的比例可以为约1:100至2:1。

[0203] 后续测试表明,滑石只是此过程中的一个非参与物质(spectator),被排除在其他测试之外。

[0204] 实施例5.环境对**SEFOSE[®]**涂料性能的影响

[0205] 为了更好地理解蔗糖酯与纤维反应的机理,将低粘度涂料施用在漂白牛皮纸上,该纸上已添加了湿强度树脂,但没有耐水性(没有施胶)。使用Brookfield粘度计在100rpm下测得的涂料均小于250cps。

[0206] 用Ethylex 2025(淀粉)将**SEFOSE[®]**乳化并通过凹版印刷辊施用到纸上。为了进行比较,还用Westcote 9050Pv0H使**SEFOSE[®]**乳化。如图5所示,通过加热和增强氧化化学作用的其他化学环境,可增强**SEFOSE[®]**中双键的氧化作用(参见表5)。

[0207] 表5.环境对**SEFOSE[®]**的影响(至失效的分钟数)

时间	PVOH	SEFOSE [®] - 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

[0209] 实施例6.不饱和脂肪酸链与饱和脂肪酸链的影响对比

[0210] 使**SEFOSE[®]**与漂白软木纸浆反应并干燥以形成片材。随后,用CH₂Cl₂、甲苯和水进行萃取以测定与纸浆的反应程度。使用索式萃取(S Soxhlet extraction)玻璃器具进行萃取至少6小时。萃取结果示于表6中。

[0211] 表6. **SEFOSE[®]**结合纸浆的萃取

	水	CH ₂ Cl ₂	甲苯
干浆质量	8.772g	9.237g	8.090g
添加的 SEFOSE [®]	0.85g	0.965g	0.798g
萃取量	0.007g	0.015g	0.020g

[0213] 数据表明基本上所有的**SEFOSE**[®]都保留在片材中。为了进一步证实这一点,单独对纸浆进行相同的步骤,结果表明每10g纸浆可获得约0.01g。尽管不受理论的束缚,但可以容易地将其解释为残留的制浆化学品或更可能的未完全去除的提取物。

[0214] 使用纯纤维素纤维(例如,购自Sigma Aldrich, St. Louis, MO的 α -纤维素),并重复实验。只要**SEFOSE**[®]的负载水平保持在低于纤维质量的约20%,纤维中将保留超过95%质量的**SEFOSE**[®],并且用极性或非极性溶剂均不能萃取出来。不受理论的束缚,优化烘烤时间和温度可以进一步增加纤维中保留的蔗糖酯。

[0215] 如所示,数据表明干燥后一般无法从材料中提取**SEFOSE**[®]。另一方面,当使用含有完全饱和的脂肪酸链的脂肪酸代替**SEFOSE**[®](例如**OLEAN**[®],可从Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) 获得)时,近100%的该材料可以用热水(70℃或高于70℃)萃取出来。**OLEAN**[®]与**SEFOSE**[®]相同,唯一的差别是其连接有饱和脂肪酸(**OLEAN**[®])而不是不饱和脂肪酸(**SEFOSE**[®])。

[0216] 另一个值得注意的方面是,多个脂肪酸链与纤维素发生反应,并且与结构中的两个糖分子反应,**SEFOSE**[®]产生了刚性交联网络,导致纤维网如纸、纸板、气流成网非织造物和湿法成网非织造物以及纺织品的强度改善。

[0217] 实施例7. 添加**SEFOSE**[®]实现耐水性

[0218] 使用硬木和软木牛皮纸浆制成2克和3克手抄纸。当将**SEFOSE**[®]以0.1%或更高的量添加到1%的纸浆中并排干水分形成手抄纸时,**SEFOSE**[®]保留在纤维中,赋予其耐水性。从0.1%到0.4%的**SEFOSE**[®],水在表面上成珠状持续几秒钟或更短。**SEFOSE**[®]的负载量超过0.4%之后,耐水时间迅速增加到几分钟,然后在负载水平增加到大于1.5%时耐水时间增至几小时。

[0219] 实施例8. 蓬松纤维材料的制备

[0220] 在纸浆中加入**SEFOSE**[®]可以软化纤维,增加它们之间的间距,增加体积。例如,将含有125g(干)纸浆的3%硬木纸浆排干、干燥,发现其占据18.2立方厘米的体积。将12.5g**SEFOSE**[®]加入到含有125g干纤维当量的相同的3%硬木纸浆浆料中。排干水分并干燥后,所得毡占据45.2立方厘米的体积。

[0221] 用已温热至60℃的**SEFOSE**[®]喷洒30g标准漂白硬木牛皮纸浆(产自Old Town Fuel and Fiber, LLC, Old Town, ME)。将该4.3cm³放置在10,000rpm的粉碎机中,并基本上重新制浆。将混合物倒入手抄纸模具中并在105℃下干燥。所得的疏水纸浆占据8.1cm³体积。切下一块2英寸正方形的该材料,将其置于液压机中,施加50吨的压力30秒。正方形的体积已显著减少,但与切下用于对照的未施加压力的相同的2英寸正方形相比,仍然具有多超过50%的体积。

[0222] 重要的是,不仅观察到了体积和柔软度的增加,而且在排水后强行重新制浆的毡产生保留所有疏水性的纤维毡。除了观察到水不能轻易地“冲”过低表面能阻隔而进入片材

以外,这种特性也很有价值。连接脂肪酸疏水性单链没有表现出该性能。

[0223] 尽管不受理论的束缚,但这代表了另外的证据,即**SEFOSE**[®]与纤维素反应并且纤维素纤维表面的OH基不再可用于随后的氢键结合。其他疏水性材料会干扰最初的氢键结合,但是在重新制浆时,这种作用会逆转,并且纤维素上的OH基在重新干燥时可以自由地参与氢键结合。

[0224] 实施例9. 袋纸测试数据

[0225] 下表(表7)说明了在未经漂白的牛皮纸袋原料(对照)上涂覆5-7 g/m²的**SEFOSE**[®]和聚乙烯醇(PvOH)混合物所赋予的性能。供参考的还包括商用袋。

[0226] 表7. 袋纸测试

[0227]	纸张的类型	纸厚度(0.001 英寸)	拉伸(lb/in ²)	破裂(psi)
	测试袋(对照)	3.26	9.45	52.1
	使用 SEFOSE [®] 的测试袋	3.32	15.21	62.6
	潜艇堡袋(Sub Sandwich bag)	2.16	8.82	25.2
	家得宝园艺袋(Home Depot leaf bag)	5.3	17.88	71.5

[0228] 如表中所示,随着使用**SEFOSE**[®]和PvOH涂覆对照原纸,拉伸强度和破裂强度增加。

[0229] 实施例10. 湿/干拉伸强度

[0230] 用漂白纸浆制成3克手抄纸。以下比较了**SEFOSE**[®]添加量不同时的湿、干拉伸强度。注意,对于这些手抄纸,**SEFOSE**[®]没有乳化成任何涂料,其只是混入纸浆中并排干,而没有加入其他化学物质(参见表8)。

[0231] 表8. 湿/干拉伸强度

[0232]	SEFOSE [®] 负载量	湿强度(lb/in ²)	干强度(lb/in ²)
	0%	0.29	9.69
	0.5%	1.01	10.54
	1%	1.45	11.13
	5%	7.22	15.02

[0233] 还要注意的,5%的添加率产生的湿强度不明显低于对照的干强度。

[0234] 实施例11. 使用含有少于8个饱和脂肪酸的酯

[0235] 用所制备的具有少于8个连接到蔗糖部分上的脂肪酸的蔗糖酯进行了多个实验。样品SP50、SP10、SP01和F20W(购自Sisterna, The Netherlands)分别含有50、10、1和基本上0%的单酯。虽然这些商购可得的产品是通过使蔗糖与饱和脂肪酸反应制得的,从而使它们对于进一步的交联或类似化学作用不太有用,但它们可用于检测乳化和拒水性能。

[0236] 例如,将10g SP01与10g乙二醛在10%煮过的PvOH溶液中混合。将该混合物在200°F下“煮”5分钟,并通过刮涂将其施加到由漂白硬木牛皮纸制成的多孔原纸上。结果是在纸

表面上形成交联的蜡状涂料,其表现出良好的疏水性。在施加最小的 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的情况下,所得的接触角大于 100° 。由于乙二醛是用于具有OH基的化合物的众所周知的结晶剂,因此该方法是通过将蔗糖环上残留的醇基团与基材或其他涂料中可用的醇基团键合,从而将相当难反应的蔗糖酯固定于表面的潜在手段。

[0237] 实施例12.HST数据和水分吸收

[0238] 为了证明 **SEFOSE**[®] 单独提供了所观察到的防水性能,用不同量的 **SEFOSE**[®] (和PvOH或Ethylex 2025进行乳化,通过刮涂施加) 处理多孔Twins River (Matawaska,ME) 原纸,并通过Hercules施胶度测试分析。结果示于表9。

[0239] 表9. 使用 **SEFOSE**[®] 的HST数据。

HST-秒	SEFOSE [®] 的加入量 (pickup) g/m^2	乳化剂 g/m^2
<1	-	-
2.7	$0\text{g}/\text{m}^2$	$2.7\text{g}/\text{m}^2$ PvOH
16.8	$0\text{g}/\text{m}^2$	$4.5\text{g}/\text{m}^2$ Ethylex 2025
65	$2.2\text{g}/\text{m}^2$	$2.3\text{g}/\text{m}^2$ Ethylex 2025
389.7	$1.6\text{g}/\text{m}^2$	$1.6\text{g}/\text{m}^2$ PvOH
533	$3.0\text{g}/\text{m}^2$	$4.0\text{g}/\text{m}^2$ PvOH
1480	$5.0\text{g}/\text{m}^2$	$5.0\text{g}/\text{m}^2$ Ethylex 2025
2300+	$5.0\text{g}/\text{m}^2$	$5.0\text{g}/\text{m}^2$ PvOH

[0241] 从表9中可以看出,增加施加到纸张表面的 **SEFOSE**[®] 使耐水性增加 (如以秒为单位的增加的HST所示)。

[0242] 使用饱和蔗糖酯产品的涂料也可以看到这一点。对于此特定实施例,产品F20W (可从Sisterna, The Netherlands获得) 被描述为一种非常低%的单酯,其大多数分子在4-8取代度范围内。注意,F20W产品的加入量仅是总涂料的50%,因为其各使用相同份数PvOH乳化以形成稳定的乳液。因此,在加入量标记为“ $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ”的情况下,也有相同加入量的PvOH,使总加入量为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。结果示于表10。

[0243] 表10.HST数据F20W。

HST-秒	Sisterna F20W加入量
<1	0
2.0	$0.5\text{g}/\text{m}^2$
17.8	$1.7\text{g}/\text{m}^2$
175.3	$2.2\text{g}/\text{m}^2$
438.8	$3.5\text{g}/\text{m}^2$
2412	$4.1\text{g}/\text{m}^2$

[0245] 从表10可以看出,同样,增加F20W使多孔片材的耐水性增加。因此,所施加的蔗糖

脂肪酸酯自身使纸具有耐水性。

[0246] 耐水性不只是由于存在与纤维素形成酯键的脂肪酸,还向软木手抄纸(漂白软木牛皮纸)负载了 **SEFOSE[®]**,将油酸直接加入到纸浆中,其中油酸与纸浆中的纤维素形成酯键。在时间零点处的质量代表从105℃下的烘箱中取出的手抄纸的“完全干燥的”质量。将样品放置于保持在50%RH的受控湿度室中。记录质量随时间(以分钟为单位)的变化。结果示于表11和12。

[0247] 表11. **SEFOSE[®]**的水分吸收。

时间 (分钟)	2% SEFOSE[®]	30% SEFOSE[®]	对照
0	3.859	4.099	3.877
1	3.896	4.128	3.911
3	3.912	4.169	3.95
5	3.961	4.195	3.978
10	4.01	4.256	4.032
15	4.039	4.276	4.054
30	4.06	4.316	4.092
60	4.068	4.334	4.102
180	4.069	4.336	4.115

[0249] 表12. 油酸的水分吸收。

时间 (小时)	30% 油酸	50% 油酸	对照
0	4.018	4.014	4.356
0.5	4.067	4.052	4.48
2	4.117	4.077	4.609
3	4.128	4.08	4.631
5	4.136	4.081	4.647
21	4.142	4.083	4.661

[0251] 注意此处这一区别:将油酸直接加入到纸浆中形成酯键极大地减缓了水分的吸收。相比之下,仅2%的**SEFOSE[®]**会减缓水分的吸收,而在更高的浓度下,**SEFOSE[®]**不会。因此,尽管不受理论的束缚,但**SEFOSE[®]**结合材料的结构不能仅简单地通过脂肪酸酯和纤维素形成的结构来解释。

[0252] 实施例13. 饱和的SFAE

[0253] 饱和酯类在室温下为蜡状固体,由于饱和,其与样品基质或其自身的反应性较弱。使用高温(例如,至少40℃,并且对于所有测试的那些,高于65℃),使这些材料熔融并且可以液体形式施加,然后冷却并固化,形成疏水涂料。或者,可以将这些材料以固体形式乳化并作为水性涂料施用以赋予疏水性。

[0254] 此处显示的数据代表从涂覆有不同量的饱和SFAE的纸上获得的HST (Hercules施胶度测试) 读数。

[0255] 将从Turner Falls Paper获得的#45漂白硬木牛皮纸用于测试涂料。Gurley孔隙度测得约300秒,代表了相当紧实的原纸。从Mitsubishi foods (Japan) 获得的S-370在涂覆前用黄原胶(最高达饱和SFAE制剂的1%质量)乳化。

[0256] 饱和SFAE制剂的涂料重量(磅/吨)和HST(每个样品4次测量的平均值)。

[0257] 表13

S-370的涂料重量(磅/吨)	HST(每个样品4次测量的平均值)
仅对照#0	4秒
#45	140秒
#65	385秒
#100	839秒
#150	1044秒
#200	1209秒

[0259] 产生的实验室数据还证实,有限量的饱和SFAE可以增强要用于其他目的/应用的涂料的耐水性。例如,将饱和的SFAE与Ethylex淀粉和聚乙烯醇基的涂料共混,并且在每种情况下均观察到耐水性增加。

[0260] 将下面的实施例涂覆在#50——Gurley孔隙度为18秒的漂白再生原纸上。

[0261] 将100克Ethylex 2025以10%的固体含量(1升体积)煮沸,并趁热添加10克S-370,以及使用Silverson均化器混合。使用普通的台式刮涂设备施加所得的涂料,并且将纸在加热灯下干燥。

[0262] 在300#/吨涂料重量下,仅有淀粉的平均HST为480秒。在相同涂料重量的淀粉和饱和SFAE混合物的情况下,HST增加到710秒。

[0263] 将足够的聚乙烯醇(Selvol 205S)溶解在热水中,以得到10%的溶液。将该溶液涂覆在与上述相同的#50纸上,在150磅/吨的涂料重量下的平均HST为225。使用该相同的溶液,加入S-370以得到混合物,该混合物含有基于干基计的90%的PVOH/10%的S-370(即90毫升水、9克PvOH、1克S-370);平均HST增加到380秒。

[0264] 饱和的SFAE与谷醇溶蛋白(特别是玉米醇溶蛋白,参见美国专利第7,737,200号,通过引用整体纳入本文)相容。由于所述专利主题的商业化生产的主要障碍之一是该制剂是水溶性的;因此添加饱和的SFAE在这方面提供帮助。

[0265] 实施例14.其他饱和的SFAE

[0266] 在没有施胶且成型性能相对差的漂白轻质纸张(约35#)上进行了饱和SFAE基涂料的施胶按压评估。使用煮过以使饱和SFAE乳化的Exceval HR 3010PvOH进行所有评估。加入足够的饱和SFAE,占总固体的20%。重点是评估对比S-370样品与C-1800样品(可从Mitsubishi Foods,Japan获得)。这两种酯的性能均优于对照,一些关键数据示于表14:

[0267] 表14

	平均HST	Kit值
仅10%的聚乙烯醇	38秒	2
PVOH与S-370	85秒	3
PVOH与C-1800	82秒	5

[0269] 注意,饱和化合物似乎使kit值增加,其中S-370和C-1800均导致HST增加~100%。

[0270] 实施例15. 湿强度添加剂

[0271] 实验室测试已表明, 可以调节蔗糖酯的化学性质以实现多种性能, 包括用作湿强度添加剂。当通过将饱和基团连接到蔗糖 (或其他多元醇) 上的各个醇官能团来制备蔗糖酯时, 得到的是疏水性蜡状物质, 其在水中的混溶性/溶解度低。然而, 可以将这些化合物加入到纤维素质材料中以在内部或作为涂料赋予耐水性; 由于它们之间不发生化学反应, 也不与样品基质的任何部分发生化学反应, 因此它们易于通过溶剂、热和压力除去。

[0272] 在需要防水性和更高水平的耐水性的情况下, 可以制备含有不饱和官能团的蔗糖酯并将其加入到纤维素质材料中, 以实现氧化和/或交联的目的, 这有助于将蔗糖酯固定在基质中, 并使其具有高度抗物理方法去除的能力。通过调节不饱和基团的数目以及蔗糖酯的大小, 获得了一种用于交联的方法以赋予强度, 尽管使用对于赋予耐水性而言不是最佳的分子。

[0273] 此处示出的数据是通过将 **SEFOSE[®]** 以不同的水平加入到漂白牛皮纸中并获得湿拉伸数据而获得的。表中所示的百分比代表处理过的70#漂白纸中蔗糖酯的百分比 (参见表15)。

[0274] 表15

[0275]	% SEFOSE [®]	负载量	应变/模量
	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
	干/未处理	22.67	

[0276] 数据说明了一种趋势, 即在纸张中加入不饱和蔗糖酯会使湿强度随负载水平增加而增加。干拉伸强度显示了作为参考点的纸张的最大强度。

[0277] 实施例16. 使用酰氯制备蔗糖酯的方法。

[0278] 除了通过酯交换反应制备疏水性蔗糖酯以外, 还可以通过使酰氯与含有类似于蔗糖的环结构的多元醇直接反应而在纤维制品中获得相似的疏水性。

[0279] 例如, 将200克棕榈酰氯 (CAS 112-67-4) 与50克蔗糖混合并在室温下混合。混合后, 将混合物升至100°F, 并在该温度下保持过夜 (环境压力)。用丙酮和去离子水洗涤所得材料以除去任何未反应的或亲水的材料。使用C¹³ NMR分析剩余的材料, 显示已经制备了大量的疏水性蔗糖酯。

[0280] 尽管已经 (通过BT3等) 证明了向纤维素质材料中添加脂肪酰氯可以赋予疏水性, 但该反应本身在现场是不希望的, 因为释放出的副产物气态HCl会造成包括周围材料的腐蚀在内的许多问题, 并且对工人和周围环境有害。产生盐酸所造成的另一个问题是, 随着盐酸形成得越多 (即, 多元醇位点反应的越多), 纤维组合物就变得越脆弱。棕榈酰氯与纤维素和棉材料反应得越多, 并且随着疏水性的增加, 制品的强度越低。

[0281] 使用200克R-CO-Cl分别与50克其他类似的多元醇 (包括玉米淀粉、桦木的木聚糖、羧甲基纤维素、葡萄糖和提取的半纤维素) 反应, 将上述反应重复数次。

[0282] 实施例17. 剥离测试

[0283] 剥离测试利用一个在拉力测试仪的两个钳口之间的轮来测量以可再现的角度将胶带从纸张表面剥离所需要的力 (ASTM D1876; 例如, 100系列Modular Peel Tester, TestResources, Shakopee, MN)。

[0284] 对于这项工作, 使用购自Turners Falls paper (Turner's Falls, MA) 的高Gurley (600秒) 漂白牛皮纸。此#50磅的片材代表相当紧实但很吸水的片材。

[0285] 当#50磅纸上涂覆有15%的Ethylex淀粉作为对照时, 所需的平均力 (超过5个样品) 为0.55磅/英寸。当用相同的涂料处理但用**SEFOSE**[®]代替25%的Ethylex淀粉时 (这样一来, **SEFOSE**[®]的加入量为25%, 75%仍是Ethylex), 平均力降至0.081磅/英寸。用**SEFOSE**[®]代替50%的Ethylex, 所需的力降至小于0.03磅/英寸。

[0286] 该纸的制备符合用于测定纸的拉伸强度的TAPPI标准方法404。

[0287] 最后, 使用S-370负载率为750磅/吨的相同的纸——这有效填充了纸张中的所有孔, 从而形成了完整的物理屏障。在平面上, 那张纸确实通过了TAPPI kit 12。这个简短的实验显示, 可使用饱和的SFAE品种获得耐油脂性。

[0288] 实施例18. 饱和SFAE和无机颗粒 (填料)

[0289] 根据连接到蔗糖分子的脂肪酸链的数量 (和链长), 饱和蔗糖脂肪酸酯的范围从亲水到疏水。这些不被认为是高反应性化合物。

[0290] 已经研究了一系列取代的SAFE, 侧链的长度为16或18个碳。所检测的材料是熔点低于150℃的蜡状固体。当涂覆在纸上时, 高度取代的酯赋予显著的耐水性, 这取决于涂料重量和纸张孔隙度。最后, 使用S-370负载率为750磅/吨的相同的纸——这有效填充了纸张中的所有孔, 从而形成了完整的物理屏障。发现如此处理的纸具有TAPPI kit 12。这个简短的实验表明可使用饱和的SFAE品种获得抗油脂性。

[0291] 观察:

[0292] 更疏水的酯倾向于在水性乳液/分散体中聚集, 因此在纸上形成均匀涂层具有挑战性。

[0293] 若这些分子的低熔点导致涂料“融化”到纸张中。

[0294] 如果将疏水的SAFE与聚合物混合以帮助稳定分散体, 则这些聚合物 (即胶乳、淀粉、聚乙烯醇) 往往会以减弱所需疏水性的方式包围这些酯。

[0295] 当与碳酸钙 (例如沉淀碳酸钙) 混合时, 会产生意想不到的吸引力。在相同的干燥条件下, SAFE不会融化到纸中。

[0296] 碳酸钙看起来有助于SAFE的分散, 并且粘附力使得SAFE作为粘合剂将碳酸钙颗粒附着到经涂覆的纸的表面。认为对于给定量的酯, 这种均匀分散导致增强的耐水性。

[0297] 实施例18. 着色的涂料制剂

[0298] 方法

[0299] 对**SEFOSE**[®]与一些MALLARD CREEK样品 (**TYKOTE**[®] 1019、1004、6160、1005、6152) 以及DOW **620**[®] 和一些BASF样品的分析看起来支持从化学角度来看胶乳与**SEFOSE**[®]相容。添加顺序看起来无关紧要, 粘度也没有显示明显地改变。

[0300] 杯纸原料

[0301] 将MALLARD CREEK **TYKOTE**[®] 1019与IMERYSLX[®]粘土浆料混合。将**SEFOSE**[®]混合到该混合物中,所得比例为胶乳:70%,**LX**[®]粘土:20%,**SEFOSE**[®]:10% (顶涂料) 或75%,GCC:75%;**SEFOSE**[®]:3%;**TYKOTE**[®] 1019:21.5% (底涂料)。底涂料共混物具有约7.6的pH、215cps的粘度和60-70%的固体含量。顶涂料具有7.8的pH值,约57%的固体含量、约240cps的粘度。所报道的涂料重量约为8g/m²,通过刮刀施用到经预涂覆的纸板上。热杯原料卷、冷杯原料卷和杯底原料卷由2种不同的涂料制成。

[0302] 表16显示了着色涂料制剂中**SEFOSE**[®]固化对Cobb值的影响。

[0303] 表16. 固化时间与Cobb值

在90℃下的固化时间	Cobb值 (30分钟)
0分钟	39
30分钟	26
1小时	21
3小时	15
6小时	7
12小时	3

[0305] 从表中可以看出,在向涂料中加入**SEFOSE**[®] (10重量%)后,Cobb值为39的胶乳涂覆的纸板的该数值减少到3。

[0306] **SEFOSE**[®]似乎不像胶乳那样是有效的成膜剂,因此,不受理论的束缚,假设胶乳形成阻隔膜,并且**SEFOSE**[®]通过向胶乳膜中的任何孔洞/针孔添加疏水性来起到协同作用。

[0307] 塑料基材

[0308] 为了进一步理解Cobb效应,将塑料基材用DOW**620**[®]胶乳涂覆,干燥(在塑料基材上)并测量Cobb (Cobb值=10.5)。该数据点反映了Cobb读数不仅受纸张本身的渗水性的影响,还反映了水浸入或吸收到涂料本身中。当向胶乳中添加10%**SEFOSE**[®] (也涂覆到塑料基材上)来重复该实验时,Cobb值下降至3.8,反映了膜本身的疏水性。

[0309] 实施例19. 抗粘连效果

[0310] 为了测定SFAE对胶乳的抗粘连效果,使用纸张基材进行了一系列测试。测试的纸张基材为轻质OGR纸、35#或18pt纸板、漂白牛皮纸。所有纸张均使用台式下降装置以约9g/m²的涂料重量进行涂覆。使用加热的Carver实验室压力机 (Carver, Inc., IN.) 进行测试。添加蔗糖脂肪酸酯 (单酯含量10-25%) ——基于干重计10%的酯和90%的胶乳 (对照组有10%的水),不添加其他添加剂。测试的胶乳:苯乙烯-丁二烯 (SB) 和苯乙烯-丙烯酸酯 (SA)。

[0311] 每项测试均使用一平方英寸的样品进行,所涂覆的侧面彼此面对,以模拟比从前到后更可能的粘连条件。使用5分评分测定粘连性,如下所示:

[0312] 5=完全粘连。纸张完全不可分。

[0313] 4=明显粘连。纸张难以分离,纤维在该过程中撕裂。

[0314] 3=中度粘连。纸张分离困难,涂料受损,包括该过程中的轻微纤维撕裂。

[0315] 2=轻微粘连。纸张很容易分离,但涂料足够粘附到自身上以使其明显。

[0316] 1=纸张容易分离,不会损坏涂料,边缘附近可能会有轻微粘附。

[0317] 0=零附着力。

[0318] 如表17所示,添加SFAE显著降低了SB和SA胶乳的粘连程度,折叠和3M kit值保持不变。

[0319] 表17. 粘连数据

[0320]

胶乳/基料	SFAE	温度(°F)	粘连程度	压力(样品上的 psi)	时间(秒)	Tappi Kit	Tappi Kit 折叠
SB/18 pt 纸杯原料	-	100	4.5	500	120	7	3
SB/18 pt 纸杯原料	-	100	3.5	500	60	7	3
SB/18 pt 纸杯原料	-	100	5	900	60	7	3
SB/18 pt 纸杯原料	+	100	1	500	120	7	3
SB/18 pt 纸杯原料	+	100	1.5	900	120	7	3
SB/18 pt 纸杯原料	+	100	2.5	900	180	7	3
SA/18 pt 纸杯原料	-	100	5	500	60	9	5

[0321]

SA/18 pt 纸杯原料	-	100	5	500	30	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	-	100	4.5	500	10	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	-	100	5	900	5	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	+	100	0	200	30	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	+	100	2.5	500	60	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	+	100	3	900	30	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	+	100	4.5	900	100	9	5
SA/18 pt 纸杯原料	+	100	5	900	120	9	5
SA/Lt OGR	-	100	5	500	30	11	6
SA/Lt OGR	-	100	5	500	60	11	6
SA/Lt OGR	+	100	1	500	60	11	6
SB/Lt OGR	-	100	5	900	10	9	4
SB/Lt OGR	-	100	1	900	10	9	4

[0322] 可在图8和图9看到说明在不同压力和时间下的抗粘连性测试结果。

[0323] 图8显示了SFAE对SB在100℃下作为夹紧压力(范围从500到900psi)的函数的粘连度的影响。如图8所示,SFAE与SB的组合物完全防止了粘连(显示的粘连点约为1到1.5),而在相同的夹紧压力范围内,单独的SB显示中度到完全粘连(显示的粘连点约为3.5到5)。

[0324] 图9显示了SFAE对SA在100℃下作为夹紧时间的函数的粘连度的影响。同样,如图9所示,在没有SFAE的情况下,胶乳表现出差的抗粘连性(右上角,椭圆形簇),而SFAE的存在

则表现出显著的抗粘连性(下面圆形)。

[0325] 这些结果表明,对于SB或SA胶乳而言,添加SFAE可实现有效阻隔涂料所需的三个关键属性:1)防止外部物质通过表面(例如保持3M-Kit);2)当含有涂料的基材被急剧弯曲时抗开裂(即保持可折叠性);和3)抗粘连性。

[0326] 实施例20.粘连等级的测定

[0327] 为了测定SFAE聚合物组合物的粘连等级,将酯与聚合物在基于干物质计约60% SFAE至40%聚合物到约3% SFAE至97%聚合物的浓度范围内混合。然后将各种混合物用作涂料以覆盖纸张基材样品的至少一个表面。将样品的与涂覆表面相对的表面或涂覆的表面与未涂覆的样品的表面彼此接触,并保持一个或多个工艺变量(例如时间、压力、温度)恒定,同时选择在特定范围内变化的其他工艺变量。如实施例19所述,测定每组条件的抗粘连性,并将数据制成表格或绘图。作为对照,与不含SFAE的组合物进行比较,同时在测试浓度范围内,保持聚合物基于干物质计的量相同。还测定了阻隔性能(例如耐水性、耐油性和耐油脂性、可折叠性等)。

[0328] 根据生成的数据,对于任何一组SFAE-聚合物组合物,确定对于各种应用有效调节由此类组合物制成的阻隔涂料的粘合性能的条件。

[0329] 尽管已经参考以上实施例描述了本发明,但是应当理解,修改和变型被包括在本发明的精神和范围之内。因此,本发明仅由所附权利要求书限制。本文公开的所有参考文献均通过引用整体纳入本文。

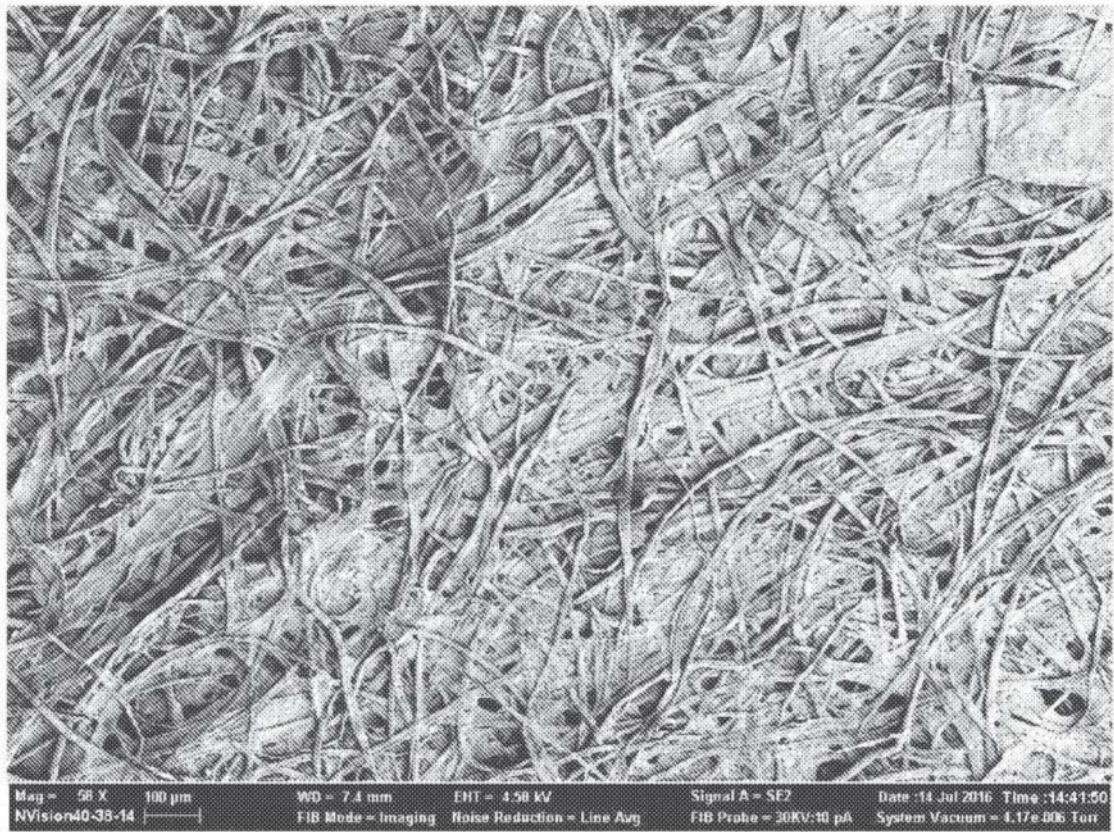


图1

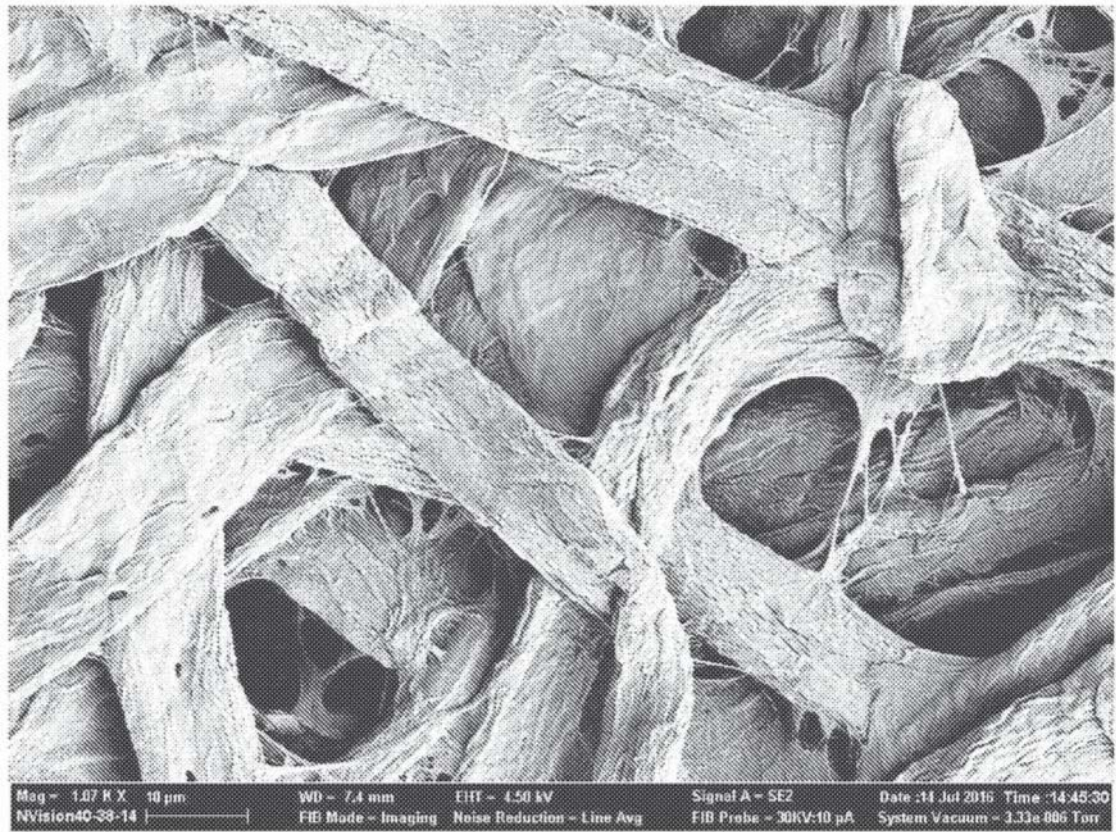


图2

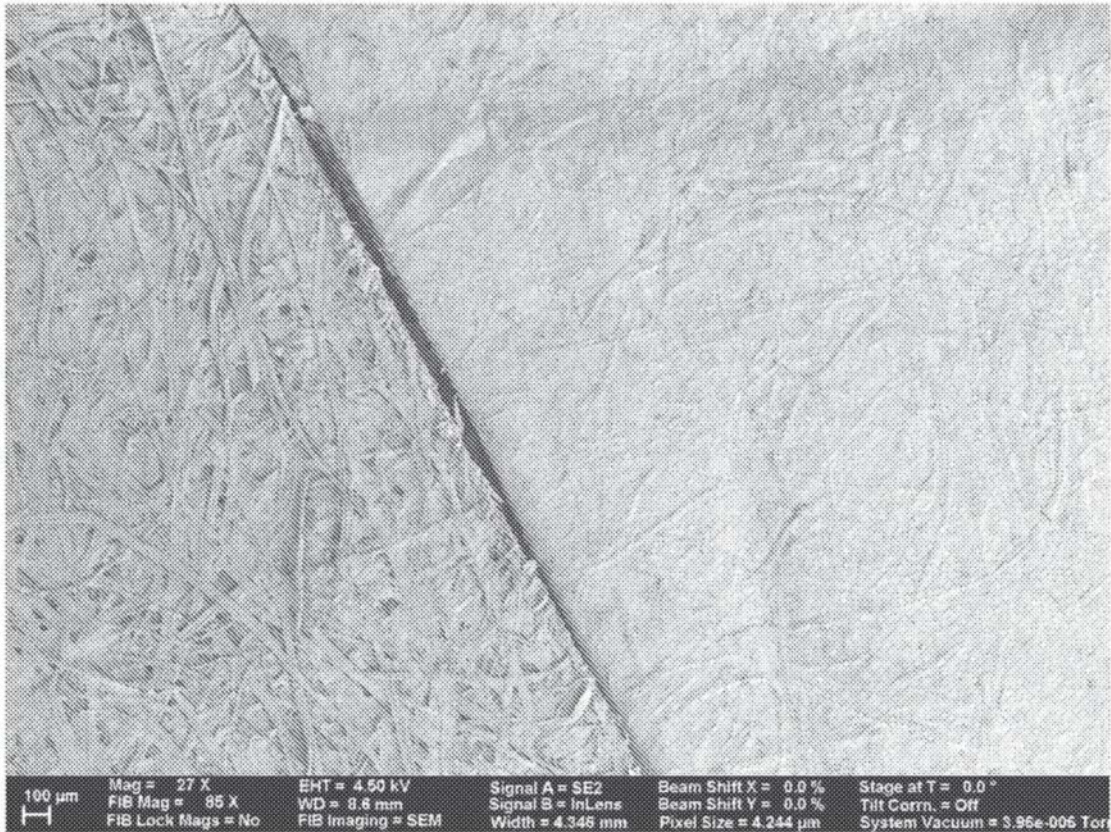


图3

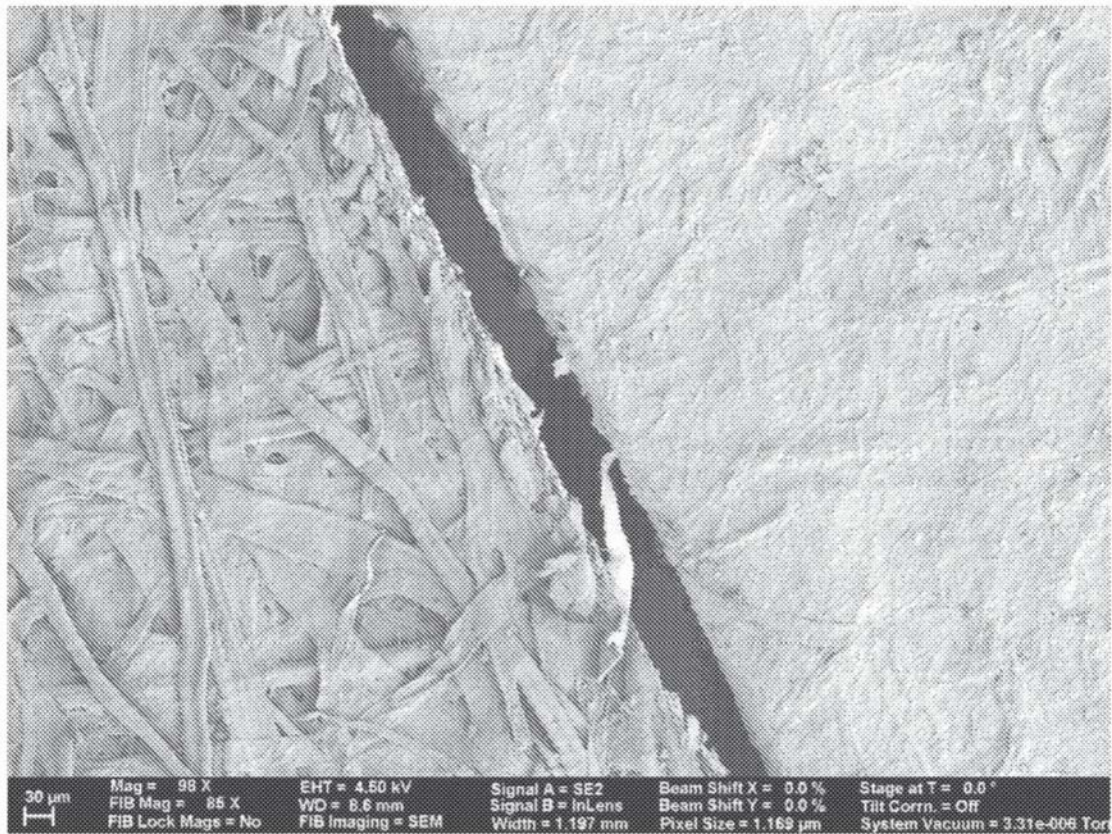


图4

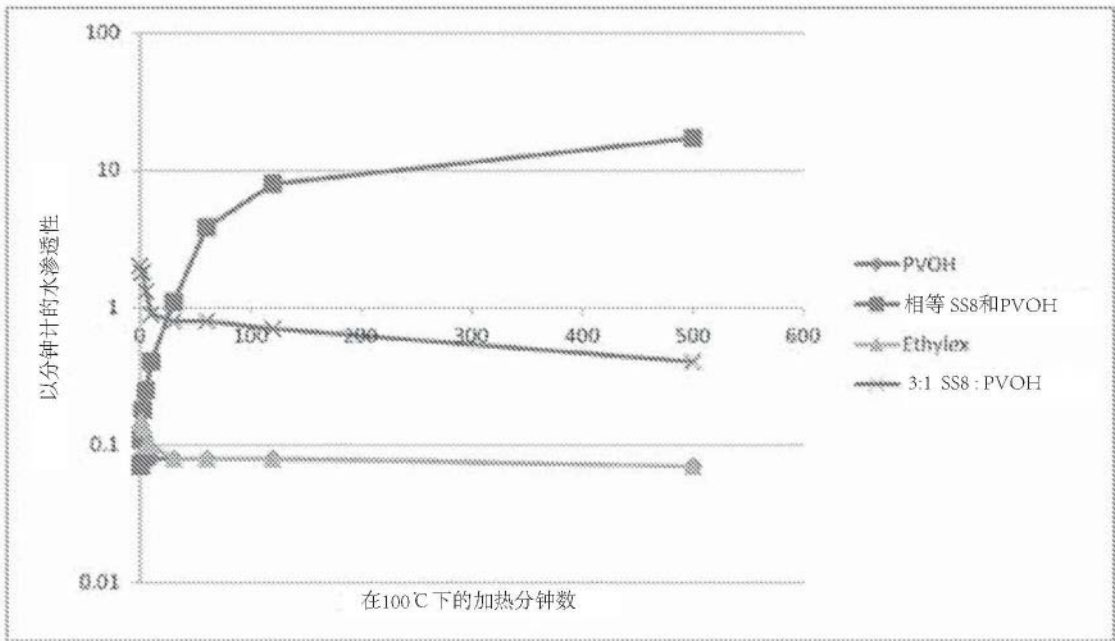


图5

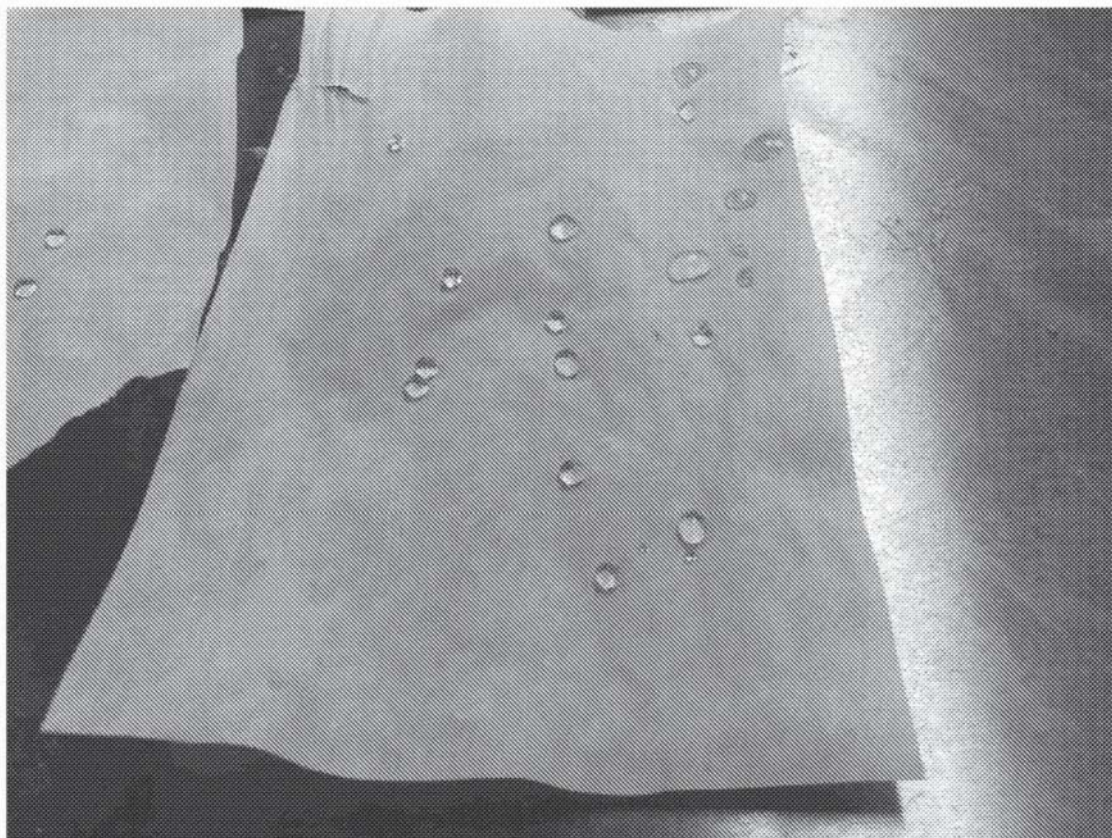


图6

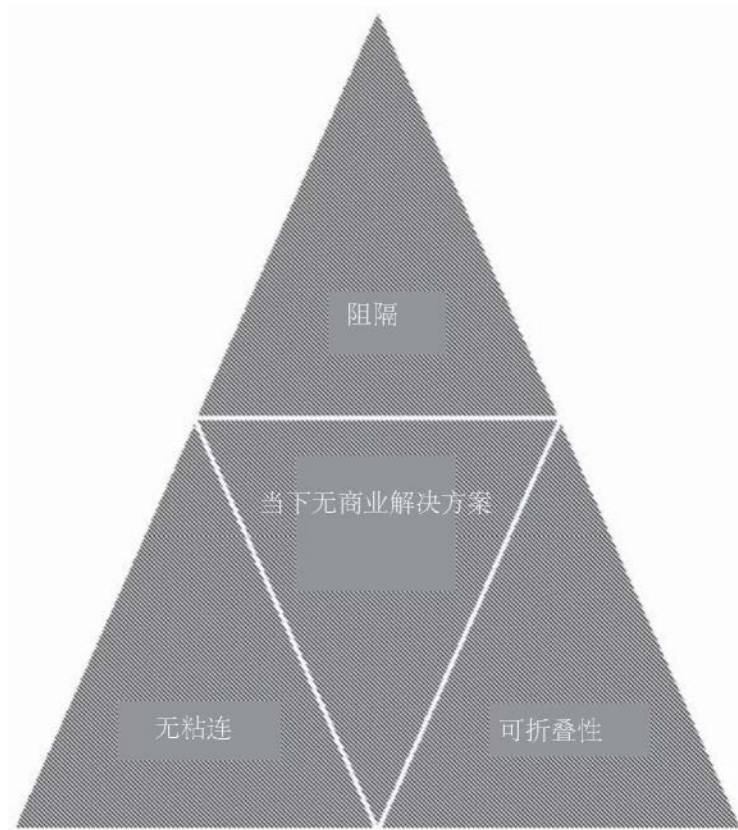


图7 (a)

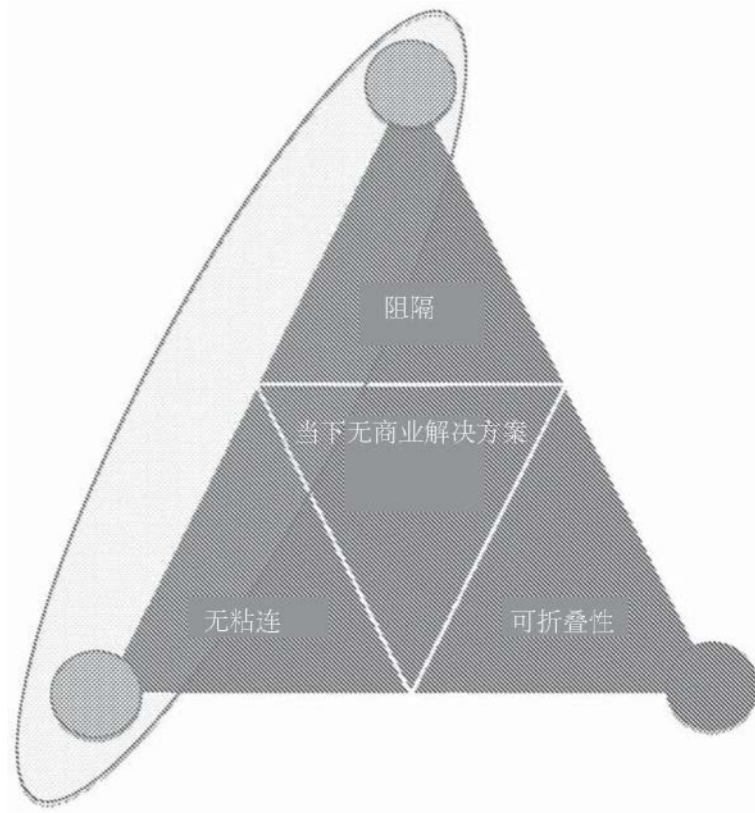


图7 (b)

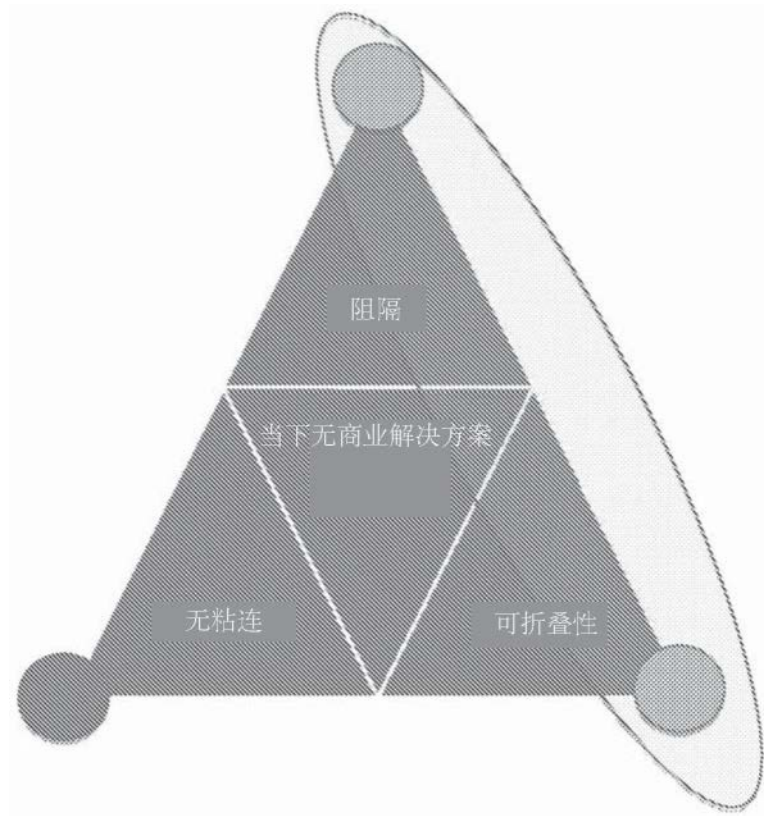


图7(c)

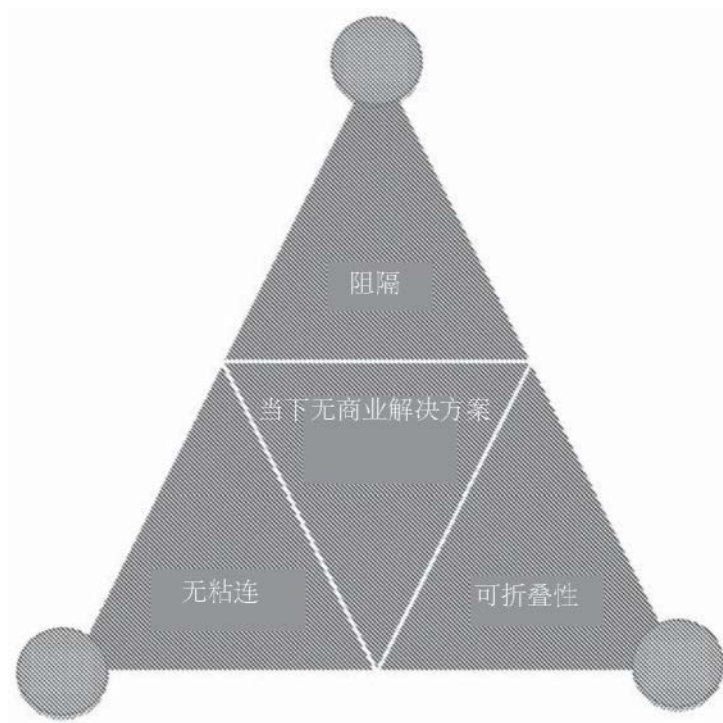


图7(d)

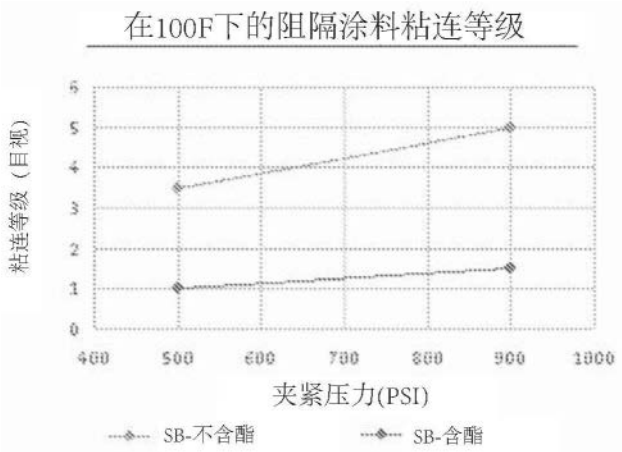


图8

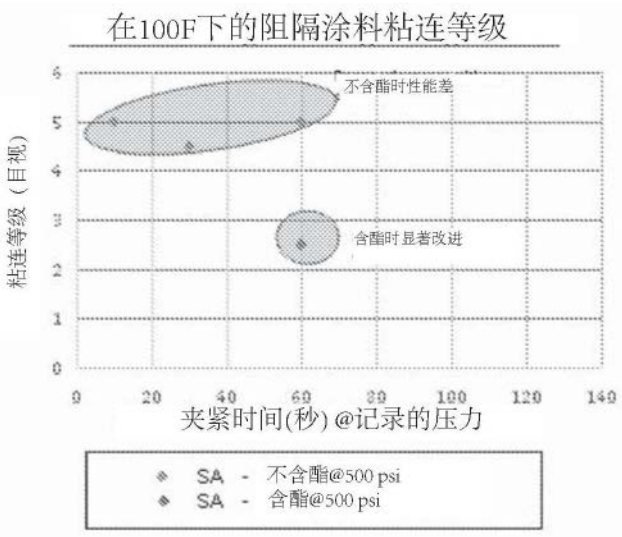


图9