

RECUBRIMIENTOS DE BARRERA DE BASE BIOLÓGICA

REFERENCIA CRUZADA A APLICACIONES RELACIONADAS

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere en general al tratamiento de materiales que contienen compuestos celulósicos, y más específicamente a hacer que los materiales a base de celulosa sean más hidrófobos/lipófobos, utilizando recubrimientos de barrera de base biológica y/o composiciones que contienen ésteres de ácidos grasos y polioles y prolaminas, cuyos ésteres de ácidos grasos y polioles pueden usarse en lugar de disolventes o plastificantes de prolamina conocidos, donde tales revestimientos o composiciones de barrera y métodos son útiles para modificar superficies de materiales a base de celulosa que incluyen papel, cartón y productos de embalaje.

INFORMACIÓN DE CONTEXTO

[0002] La industria ha utilizado compuestos basados en la química de los fluorocarburos durante muchos años para producir artículos que tienen una resistencia mejorada a la penetración de aceite y/o grasa, debido a la capacidad de los fluorocarbonos para reducir la energía superficial de los artículos. Un problema emergente con el uso de hidrocarburos perfluorados es su persistencia en el medio ambiente. La EPA y la FDA han comenzado recientemente una revisión de la fuente, el destino ambiental y la toxicidad de esos compuestos. Un estudio reciente informó una tasa muy alta (> 90%) de aparición de sulfonato de perfluorooctano en muestras de sangre tomadas de niños en edad escolar. El gasto y la posible responsabilidad medioambiental de esos compuestos ha llevado a los fabricantes a buscar medios alternativos para producir artículos que tengan resistencia a la penetración de aceite y/o grasa.

[0003] Aunque la reducción de la energía superficial mejora la resistencia a la penetración de los artículos, la reducción de la energía superficial también tiene algunas desventajas. Por ejemplo, una tela tratada con un fluorocarbono exhibirá una buena resistencia a las manchas, sin embargo, una vez sucia, la capacidad de las composiciones de limpieza para penetrar y, por lo tanto, para liberar la suciedad de la tela puede verse afectada, lo que puede resultar en telas permanentemente sucias con una vida útil reducida. Otro ejemplo es un papel a prueba de grasa que se imprimirá posteriormente o se recubrirá con un adhesivo. En ese caso, la resistencia a la grasa requerida se logra mediante el tratamiento con el fluorocarbono, pero la baja energía

superficial del papel puede causar problemas relacionados con la tinta de impresión o la receptividad del adhesivo, incluido el bloqueo, moteado por atrapado posterior, mala adherencia y registro. Si se va a utilizar un papel resistente a la grasa como papel de salida con un adhesivo aplicado, la baja energía superficial puede reducir la resistencia de la adhesión. Para mejorar la capacidad de impresión, la capacidad de recubrimiento o la adhesión, los artículos de baja energía superficial pueden tratarse mediante un proceso de postformado, tal como descarga en corona, tratamiento químico, tratamiento con llama o similar. Sin embargo, esos procesos aumentan el costo de producción de los artículos y pueden tener otras desventajas.

[0004] Las prolaminas son compuestos proteicos presentes como proteínas de almacenamiento de granos de cereales. Por ejemplo, la zeína es una prolamina que se encuentra en la harina de gluten de maíz, un subproducto de la molienda del maíz. La zeína tiene un mayor contenido de prolina y es soluble en alcoholes alifáticos acuosos. Las propiedades de la zeína se pueden modificar utilizando ciertos plastificantes. Dado que el uso principal de la harina de gluten de maíz es la alimentación animal, que normalmente se vende a un precio bajo, ha habido interés en el desarrollo de productos de valor añadido a partir de zeína. Sin embargo, muchos de los disolventes y plastificantes no son adecuados para uso en la industria alimentaria.

[0005] El interés renovado en la zeína como material polimérico ha sido estimulado, en parte, por el impacto negativo del plástico en la eliminación de desechos sólidos. La zeína ofrece varias ventajas potenciales como materia prima para aplicaciones de películas, recubrimientos y plásticos. La zeína es biodegradable y renovable anualmente. Los excedentes anuales de maíz proporcionan un recurso sustancial de materia prima. Sin embargo, también existen problemas con el uso de zeína como material plástico. La zeína es un material biológico y, como la mayoría de los materiales biológicos, se ve afectada por el agua. Para aprovechar mejor esas proteínas, sería deseable formular composiciones que contengan zeína de manera que las propiedades deseadas de la prolamina sean menos susceptibles al agua.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0006] La presente divulgación se refiere a métodos para tratar materiales celulósicos, incluido el tratamiento de materiales que contienen celulosa con una composición que proporciona una mayor lipofobicidad mientras mantiene la biodegradabilidad/reciclabilidad de los componentes celulósicos. Los métodos descritos incluyen la aplicación de un revestimiento

de barrera que comprende una prolamina y un poliol, tal como un sacárido, éster de ácido graso (PFAE o SFAE) sobre celulosa.

[0007] En realizaciones, se describe un revestimiento de barrera que comprende una prolamina y al menos un PFAE, tal como un SFAE, donde el revestimiento está presente en una concentración suficiente para hacer que la superficie de un artículo que expone el revestimiento se vuelva sustancialmente resistente a aplicación de aceite y/o grasa. En un aspecto relacionado, la prolamina incluye zeína, hordeína, gliadina, kafirina y combinaciones de las mismas.

[0008] En un aspecto, el al menos un PFAE comprende un compuesto cíclico. En una realización, el al menos un PFAE comprende un carbohidrato. En una realización, el al menos un PFAE comprende un oligosacárido. En realizaciones, el al menos un PFAE comprende un monosacárido, un disacárido o un trisacárido. En realizaciones, el al menos un PFAE comprende un disacárido. En realizaciones, el al menos un PFAE comprende sacarosa o lactosa. En un aspecto, el poliol comprende de 1 a 2 restos de ácido graso o de 3 a 5 restos de ácido graso. En un aspecto, un resto de ácido graso está saturado o es una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados.

[0009] En un aspecto, el recubrimiento comprende una o más composiciones que incluyen alcohol polivinílico (PvOH), ácido poliláctico (PLA), arcilla, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico molido, látex naturales y/o sintéticos, TiO₂, talco, glioxilo y combinaciones de los mismos.

[0010] En un aspecto, la parte de ácido graso se obtiene de una fuente natural. En un aspecto relacionado, la fuente natural es una semilla oleaginosa, y la semilla oleaginosa incluye soya, maní, colza, cebada, canola, semillas de sésamo, semillas de algodón, semillas de palma, semillas de uva, aceitunas, cártamo, girasoles, copra, maíz, cocos, linaza, avellanas, trigo, arroz, patatas, mandioca, legumbres, semillas de camelina, semillas de mostaza y combinaciones de las mismas.

[0011] En un aspecto, el PFAE es un monoéster, diéster, triéster, tetraéster, pentaéster o una mezcla de los mismos.

[0012] En otro aspecto, el revestimiento de barrera es biodegradable y/o compostable. En un aspecto relacionado, el artículo es papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para almacenamiento de alimentos, una bolsa para almacenamiento de alimentos, una bolsa de envío,

un recipiente para café o té, una bolsita de té, tabla de tocino, pañales, bloque de malezas./tela o película de barrera, película de mantillo, macetas, perlas de embalaje, plástico de burbujas, material absorbente de aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, impermeables, papel resistente al aceite y la grasa (OGR), una bolsa de compras, una bolsa de abono, papel de liberación, utensilio para comer, recipiente para contener bebidas frías o calientes, taza, toallas de papel, plato, una botella para almacenar líquidos carbonatados, material aislante, una botella para almacenar líquidos no carbonatados, película para envolver alimentos, un contenedor de eliminación de basura, un implemento de manipulación de alimentos, una tapa para una taza, una fibra de tela, un implemento de almacenamiento y transporte de agua, un implemento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa exterior o pantalla para artículos electrónicos, un mueble interior o externo, una cortina, tapicería, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, empaque para productos farmacéuticos, ropa, dispositivo médico, anticonceptivo, equipo de campamento, material celulósico que se moldea y combinaciones de los mismos.

[0013] En una realización, se describe un método para derivatizar sintonizablemente un material a base de celulosa para resistencia lipofóbica que incluye poner en contacto el material a base de celulosa con un recubrimiento de barrera que comprende una prolamina y al menos un éster de ácido graso de poliol (PFAE), tal como , un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) y exponer el material a base de celulosa en contacto con calor, radiación, un catalizador o una combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para adherir el revestimiento de barrera al material a base de celulosa. En un aspecto relacionado, el método puede incluir eliminar el exceso de revestimiento de barrera. En otro aspecto relacionado, el revestimiento de barrera se aplica en una prensa aprestora.

[0014] En una realización, se describe un revestimiento de barrera que incluye al menos un éster de ácido graso de sacárido (SFAE) y una prolamina. En un aspecto relacionado, el revestimiento está presente en un artículo en una concentración suficiente para hacer que una superficie del artículo se vuelva sustancialmente resistente a la aplicación de aceite y/o grasa en ausencia de lipóforos secundarios. En otro aspecto relacionado, el revestimiento de barrera incluye además arcilla, talco, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico molido, TiO₂ y combinaciones de los mismos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015] La FIG. 1 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (aumento de 58x).

[0016] La FIG. 2 muestra un SEM de papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (aumento de 1070x).

[0017] La FIG. 3 muestra una comparación lado a lado de SEM de papel hecho de pulpa reciclada antes (izquierda) y después (derecha) del recubrimiento con celulosa microfibrilada (MFC) (aumento de 27x).

[0018] La FIG. 4 muestra una comparación lado a lado de SEM de papel hecho de pulpa reciclada antes (izquierda) y después (derecha) del recubrimiento con MFC (aumento de 98x).

[0019] La FIG. 5 muestra la penetración de agua en papel tratado con diversas formulaciones de revestimiento: alcohol polivinílico (PvOH), diamantes; SEFOSE® + PvOH a 1:1 (v/v), cuadrados; Ethylex (almidón), triángulos; SEFOSE® + PvOH a 3:1 (v/v), cruces.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

[0020] Antes de que se describan la presente composición, métodos y metodologías, debe entenderse que la presente invención no se limita a composiciones, métodos y condiciones experimentales particulares descritos, ya que tales composiciones, métodos y condiciones pueden variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en este documento tiene el propósito de describir únicamente realizaciones particulares, y no se pretende que sea limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente en las reivindicaciones adjuntas.

[0021] Como se usa en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares, "un", "una" y "el" 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 la presente divulgación, etcétera.

[0022] A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en este documento puede usarse en la práctica o prueba de la invención, ya que se entenderá que las modificaciones y variaciones están incluidas dentro del espíritu y alcance de la presente divulgación.

[0023] Como se usa en el presente documento, "aproximadamente", "alrededor de", "sustancialmente" y, "significativamente", serán entendidos por una persona con experiencia normal en la técnica y variarán en cierta medida dependiendo del contexto en el que se utilizan dichos términos. Si hay usos del término que no son claros para los expertos en la técnica dado el contexto en el que se usa el término, "aproximadamente" y "alrededor de" significarán más o menos <10% del término en particular, y "sustancialmente" y "significativamente" significarán más o menos > 10% del término particular. "Que comprende" y "que consiste esencialmente en" tienen un significado habitual en la técnica.

[0024] La presente divulgación proporciona composiciones y métodos para la producción de productos de valor añadido a partir de prolaminas, tales como zeína, que incluyen la producción de revestimientos y/o composiciones de barrera acuosas estables. Cuando se aplican a una superficie o sustrato, las composiciones producen un artículo que tiene resistencia al aceite y/o grasa. La composición logra esas propiedades de barrera mientras produce artículos que tienen alta energía superficial. Como resultado, las composiciones evitan las desventajas asociadas con el uso de composiciones de barrera que reducen la energía superficial de los artículos.

[0025] En las realizaciones, un revestimiento o composición de barrera de acuerdo con la presente divulgación incluye una o más prolaminas. Las prolaminas son compuestos proteicos presentes como proteínas de almacenamiento en granos de cereales, como maíz, trigo, cebada, arroz y sorgo. Las prolaminas representativas incluyen, por ejemplo, zeína, hordeína, gliadina y kafirina. En un aspecto relacionado, la prolamina puede ser zeína. La zeína está disponible comercialmente de varios fabricantes, incluidos Global Protein Products, Fairfield, ME.

[0026] En las realizaciones, el revestimiento o composición de barrera también incluye uno o más ésteres de ácidos grasos de poliol o sacáridos, incluidos ésteres de ácidos grasos de sacarosa.

En un aspecto relacionado, la composición comprende una zeína y un éster de ácido graso de poliol.

[0027] En un aspecto, se puede usar un éster de ácido graso de poliol para reemplazar plastificantes de zeína conocidos, incluidos plastificantes primarios y secundarios conocidos (ver, por ejemplo, Tabla IV en Lawton JW, Cereal Chem (2002) 79 (1): 1- 18, incorporada aquí por referencia en su totalidad), tales como glicoles, sulfonamidas, amidas, glicol, sorbitol, etilenglicol, etc.

[0028] En realizaciones, la presente divulgación muestra que al tratar la superficie de un sustrato con composiciones de barrera que comprenden combinaciones de éster de ácido graso de poliol y zeína, la superficie resultante se hace resistente al aceite y/o grasa. El éster de ácido graso de poliol y la zeína, por ejemplo, una vez eliminados por enzimas bacterianas, se digieren y, por tanto, la biodegradabilidad del sustrato no se ve afectada por el revestimiento de barrera. Las composiciones de barrera como se describen en este documento son, por lo tanto, una solución ideal para derivatizar la superficie de sustratos de celulosa para producir artículos que tienen una alta energía superficial. Además, los ésteres de ácidos grasos de poliol reducen el efecto de la humedad (agua) sobre las propiedades específicas de la zeína (por ejemplo, formación de película, resistencia a la tracción y similares).

[0029] En realizaciones, ésteres de ácidos grasos de poliol que contienen restos de ácidos grasos saturados con un grado de sustitución (DS) de rango bajo de 1-2; o DS de rango medio de 3-5 se puede usar directamente con prolaminas. En un aspecto, cuando los ésteres de sacarosa y ácidos grasos que tienen un DS de 1-5 se calientan hasta los puntos de fusión, la zeína se puede mezclar directamente. En un aspecto relacionado, dicha mezcla se puede convertir luego en una dispersión acuosa de zeína mediante la adición de energía cinética (mezclado) y agua. En otro aspecto relacionado, tales dispersiones son estables, al menos durante días.

[0030] DS se refiere al número de restos de ácidos grasos unidos al poliol. En realizaciones, la métrica DS representa un promedio sobre una población de moléculas. Los ácidos grasos pueden obtenerse de una fuente de origen natural, por ejemplo, una fuente animal y, por tanto, representan una población de diferentes ácidos grasos en lugar de una fuente pura de una única especie de ácido graso. Además, debido a la heterogeneidad del material de partida de ácido graso, la formación de un material compuesto, tal como un PFAE, puede producir una población

mixta de productos, dependiendo también del poliol utilizado. Por lo tanto, los productos a menudo contienen una variedad de SD en lugar de una población con un solo SD.

[0031] En contraste, los ésteres de ácidos grasos de poliol que contienen restos de ácidos grasos insaturados con $DS > 5$ y los ésteres de ácidos grasos de poliol que contienen restos de ácidos grasos saturados con $DS > 5$ (es decir, valores bajos de HLB) no demuestran compatibilidad con prolaminas en las mismas condiciones. Aunque no están ligados a la teoría, se piensa que esos ésteres (es decir, valores de HLB bajos y altamente sustituidos) son demasiado hidrófobos para emulsionar las proteínas anfifílicas/hidrófobas. En un aspecto, esa compatibilidad, como se describe en el presente documento, es potencialmente más útil comercialmente, ya que algunos de esos ésteres de ácidos grasos de poliol pueden proporcionar resistencia a la grasa cuando se usan solos. Como se describe en el presente documento, el uso de ésteres de poliol sustituidos de rango medio solos en la superficie de los papeles también proporciona un alto ángulo de contacto y un bajo valor del kit. En un aspecto relacionado, los ángulos de contacto pueden oscilar entre 50 y 100°, dependiendo de qué éster y qué aceite aplicado se utilicen. En las condiciones descritas en el presente documento, se observa que el aceite forma perlas en lugar de extenderse por la superficie tratada utilizando esos ésteres. Además, mientras que el (los) éster(es) permiten que el aceite penetre fácilmente dependiendo de la presión aplicada a la gota, cuando se combinan la zeína y el éster, en la medida en que la zeína forma una película, se observa un aumento correspondiente en el valor del kit.

[0032] Debido al alto peso molecular de las prolaminas, se necesita una cantidad significativa de "disolvente" para disolver las proteínas por completo. Los disolventes de prolamina conocidos incluyen anilina, ácido acético, etilenglicol, etilendiamina, glicerol, ácido láctico, metanol, piridina, etc. Otros disolventes incluyen mezclas con agua, por ejemplo, acetona o etanol; con un alcohol alifático inferior, por ejemplo, acetona, benceno y furfural; y otros. En un aspecto, la masa del disolvente tiene que ser igual o mayor que la masa de la prolamina. En un aspecto relacionado, es necesario un exceso de éster de poliol para estabilizar la proteína y, a medida que se añade agua, producir una dispersión acuosa estable. Sin estar sujetas a la teoría, dado que la zeína repele la grasa a través de la formación de una película insoluble de alta energía superficial, es esencial que las proteínas disueltas o dispersas se distribuyan de manera uniforme para que se produzca la formación adecuada de la película en el sustrato cuando se elimina el agua.

[0033] Las ventajas de los productos y métodos descritos en este documento incluyen que la composición de revestimiento está hecha de recursos agrícolas renovables: zeína, poliol y aceites vegetales; es biodegradable; tiene un perfil de toxicidad bajo; es apta para el contacto con alimentos; puede ajustarse para reducir el coeficiente de fricción de la superficie del papel/cartón (es decir, no hace que el papel sea demasiado resbaladizo para el procesamiento posterior o el uso final), incluso a altos niveles de resistencia al agua y teniendo en cuenta el aceite aplicado y/o grasa; puede o no puede usarse con equipo especial de emulsificación o agentes de emulsión; y es compatible con los programas tradicionales de reciclaje de papel, es decir, no presenta un impacto adverso en las operaciones de reciclaje como, por ejemplo, el polietileno, PLA o papeles recubiertos de cera.

[0034] Las ventajas adicionales incluyen, pero no se limitan a:

- a) algunos ésteres de poliol demuestran un kit significativo y muestran gotas de aceite en las superficies tratadas (es decir, alta energía superficial) en ausencia de lipóforos secundarios;
- b) los ésteres de poliol proporcionan algún kit incluso con cantidades limitadas de carbonato agregado, lo que permite ahorrar en formulaciones, incluyendo que el recubrimiento de barrera como se describe en este documento supera los problemas asociados con el carbonato de calcio y la resistencia a la grasa (es decir, la presencia de carbonato de calcio en cualquier forma generalmente destruye cualquier resistencia a la grasa en el papel);
- c) se pueden usar ésteres de poliol en lugar de disolventes de zeína conocidos (véase, por ejemplo, la Tabla I, Lawton (2002), supra, incorporada aquí por referencia en su totalidad);
- d) se puede preparar una formulación en la que todos los materiales (PFAE, zeína, partículas/pigmentos inorgánicos, tales como carbonato cálcico, arcilla y similares) en un revestimiento de barrera (excepto agua) pueden proporcionar una funcionalidad separada;
- e) el PFAE en el revestimiento de barrera hace que la zeína sea menos susceptible a los efectos del agua; y

- f) ciertos PFAE o combinaciones de PFAE (es decir, aquellos con DS de rango bajo a medio; 1 a 2 restos de ácido graso y 3-5 restos de ácido graso, respectivamente) favorecen la mezcla de prolamina.

[0035] Como se usa en el presente documento, "adherirse" significa adherirse rápidamente, por ejemplo, a una superficie, un sustrato o una sustancia).

[0036] Como se usa en este documento, "revestimiento de barrera" o "composición de barrera" significa un material aplicado a una superficie (o superficies) de un sustrato que bloquea u obstaculiza el contacto de elementos no deseados con una o más de las superficies aplicadas, deteniendo o previniendo así el contacto de dichos elementos no deseados, tales como aceite o grasa, con la(s) superficie(s) aplicada(s) con dicho sustrato.

[0037] Como se usa en el presente documento, "de base biológica" significa un material elaborado intencionalmente a partir de sustancias derivadas de organismos vivos (o que alguna vez vivieron). En un aspecto relacionado, el material que contiene al menos aproximadamente el 50% de dichas sustancias se considera de base biológica.

[0038] Como se usa en este documento, "unir", incluidas las variaciones gramaticales del mismo, significa cohesionar o hacer que se cohesionen esencialmente como una sola masa.

[0039] Como se usa en este documento, "celulósico" significa materiales naturales, sintéticos o semisintéticos que se pueden moldear o extruir en objetos (por ejemplo, bolsas, láminas) o películas o filamentos, que se pueden usar para fabricar tales objetos o películas o filamentos, que son estructurales y funcionalmente similares a la celulosa, por ejemplo, revestimientos y adhesivos (por ejemplo, carboximetilcelulosa). En otro ejemplo, la celulosa, un carbohidrato complejo ($C_6H_{10}O_5$) que está compuesto por unidades de glucosa, que forma el componente principal de la pared celular en la mayoría de las plantas, es celulósica.

[0040] Como se usa en este documento, "peso del revestimiento" es el peso de un material (húmedo o seco) aplicado a un sustrato. Puede expresarse en libras por resma especificada o en gramos por metro cuadrado.

[0041] Como se usa en este documento, "compostable" significa que esos productos sólidos son biodegradables en el suelo.

[0042] Como se usa en este documento, "absorción de bordes" significa sorción de agua en una estructura de papel en el límite exterior de dicha estructura por uno o más mecanismos que incluyen, pero no se limitan a, penetración capilar en los poros entre fibras, difusión a través de fibras y enlaces, y difusión superficial sobre las fibras. En un aspecto relacionado, el revestimiento que contiene éster de ácido graso de poliol como se describe en este documento evita la absorción de bordes en los productos tratados. En un aspecto, existe un problema similar con las arrugas de entrada de grasa/aceite que pueden estar presentes en el papel o los productos de papel. Tal "efecto de arrugamiento de grasa" puede definirse como la sorción de grasa en una estructura de papel que se crea al doblar, presionar o triturar dicha estructura de papel.

[0043] Como se usa en este documento, "efectuar", incluidas las variaciones gramaticales del mismo, significa impartir una propiedad particular a un material específico.

[0044] Como se usa en este documento, "hidrófobo" significa una sustancia que no atrae el agua. Por ejemplo, ceras, colofonias, resinas, ésteres de poliol ácidos grasos, dicetenos, lacas, acetatos de vinilo, PLA, polietilenimina (PEI), aceites, grasas, lípidos, otros productos químicos repelentes del agua o combinaciones de los mismos son hidrófobos.

[0045] Como se usa en este documento, "hidrofobicidad" significa la propiedad de ser repelente al agua, que tiende a repeler y no a absorber agua.

[0046] Como se usa en este documento, "alta energía superficial" significa un artículo que tiene una energía superficial de al menos aproximadamente 32 dinas/cm, y comúnmente al menos aproximadamente 36 dinas/cm. Menos de eso se consideraría "baja energía superficial". La energía superficial se puede medir mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante la medición del ángulo de contacto y la relación entre las energías superficiales mediante la ecuación de Young. La energía superficial más alta refleja una atracción molecular más fuerte entre materiales diferentes.

[0047] Como se usa en este documento, "resistencia a los lípidos" o "lipofobicidad" significa la propiedad de ser repelente de lípidos, que tiende a repeler y no a absorber lípidos, grasas, grasas y similares. En un aspecto relacionado, la resistencia a la grasa puede medirse mediante una prueba de "3M KIT" o una prueba del kit TAPPI T559. En otro aspecto relacionado, los "lipóforos secundarios" serían sustancias que tienen propiedades de resistencia a los lípidos, tales como perfluoroalquilos y polifluoroalquilos, por ejemplo.

[0048] Como se usa en este documento, "material que contiene celulosa" o "material a base de celulosa" significa una composición que consiste esencialmente en celulosa. Por ejemplo, dicho material puede incluir, pero no se limita a, papel, hojas de papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para el almacenamiento de alimentos, papel pergamino, cartón para pasteles, papel de carnicero, papel desprendible/revestimiento, una bolsa para el almacenamiento de alimentos, una bolsa de compras, una bolsa de envío, una tabla de tocino, material aislante, bolsitas de té, recipientes para café o té, una bolsa de abono orgánico, un utensilio para comer, un recipiente para guardar bebidas frías o calientes, una taza, una tapa, un plato, una botella para almacenamiento de líquido carbonatado, tarjetas de regalo, una botella para el almacenamiento de líquidos no carbonatados, una película para envolver alimentos, un contenedor de basura, un implemento para manipular alimentos, una fibra de tela (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), un implemento para almacenar y transportar agua, bebidas alcohólico o no alcohólicas, una carcasa exterior o pantalla para aparatos electrónicos, un mueble interior o exterior, una cortina y tapicería.

[0049] Como se usa en este documento, "papel desprendible" significa una hoja de papel usada para evitar que una superficie pegajosa se adhiera prematuramente a un adhesivo o masilla. En un aspecto, los revestimientos que se describen en el presente documento se pueden usar para reemplazar o reducir el uso de silicio u otros revestimientos para producir un material que tiene una energía superficial baja. La determinación de la energía superficial se puede lograr midiendo el ángulo de contacto (p. ej., 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 (ver, p. ej., Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).

[0050] Como se usa en el presente documento, "liberable", con referencia al PFAE, significa que el revestimiento de PFAE, una vez aplicado, puede eliminarse del material a base de celulosa (por ejemplo, extraíble manipulando propiedades físicas). Como se usa en el presente documento, "no liberable", con referencia al PFAE, significa que el revestimiento de PFAE, una vez aplicado, se une de manera sustancialmente irreversible al material a base de celulosa (por ejemplo, eliminable por medios químicos).

[0051] Como se usa en este documento, "esponjoso" significa un material sólido y aireado que tiene la apariencia de algodón crudo o un maní de espuma de poliestireno. En realizaciones, el material esponjoso puede estar hecho de fibras de nanocelulosa (por ejemplo, MFC),

nanocristales de celulosa y/o filamentos de celulosa; y ésteres de ácidos grasos de poliol, donde las fibras, filamentos o cristales resultantes son hidrófobos (y dispersables) y pueden usarse en compuestos (por ejemplo, hormigones, plásticos y similares).

[0052] Como se usa en el presente documento, "fibras en solución" o "pulpa" significa un material fibroso lignocelulósico preparado separando química o mecánicamente las fibras de celulosa de la madera, cultivos de fibras o papel de desecho. En un aspecto relacionado, cuando las fibras de celulosa se tratan mediante los métodos descritos en este documento, las fibras de celulosa en sí contienen ésteres de ácidos grasos de poliol unidos como entidades aisladas, y donde las fibras de celulosa unidas tienen propiedades separadas y distintas de las fibras libres (por ejemplo, pulpa, fibra de celulosa, nanocelulosa o material ligado a éster de ácido graso de poliol de celulosa microfibrilado no formaría enlaces de hidrógeno entre fibras tan fácilmente como las fibras no unidas).

[0053] Como se usa en el presente documento, "repulpable" significa hacer un producto de papel o cartón adecuado para triturar en una masa blanda y sin forma para su reutilización en la producción de papel o cartón.

[0054] Como se usa en este documento, "composición acuosa estable" significa una composición acuosa que es sustancialmente resistente al cambio de viscosidad, coagulación y sedimentación durante al menos un período de 8 horas, cuando se contiene en un recipiente cerrado y se almacena a una temperatura en un rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C. Algunas realizaciones de la composición son estables durante al menos un período de 24 horas y, a menudo, durante al menos un período de 6 meses.

[0055] Como se usa en este documento, "sintonizable", incluidas las variaciones gramaticales del mismo, significa ajustar o adaptar un proceso para lograr un resultado particular. Por ejemplo, un PFAE particular se puede combinar con un sustrato particular expuesto a un aceite particular y/o una grasa particular para hacer que el sustrato tratado sea resistente a ese aceite particular y/o esa grasa particular.

[0056] Como se usa en este documento, "ángulo de contacto del agua" significa el ángulo medido a través de un líquido, donde una interfaz líquido/vapor se encuentra con una superficie sólida. Cuantifica la humectabilidad de la superficie sólida por el líquido. El ángulo de contacto es un reflejo de la fuerza con la que las moléculas líquidas y sólidas interactúan entre sí, en

relación con la fuerza con la que interactúan cada una por sí sola. En muchas superficies altamente hidrófilas, las gotas 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 (ver, por ejemplo, Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).

[0057] Como se usa en este documento, "permeabilidad al vapor de agua" significa transpirabilidad o capacidad de un textil para transferir humedad. Hay al menos dos métodos de medición diferentes. Una, la prueba MVTR (tasa de transmisión de vapor de humedad) de acuerdo con la norma ISO 15496, describe la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de un tejido y, por lo tanto, el grado de transporte de la transpiración al aire exterior. Las medidas determinan cuántos gramos de humedad (vapor de agua) atraviesan un metro cuadrado de tejido en 24 horas (cuanto mayor es el nivel, mayor es la transpirabilidad).

[0058] Otros métodos de prueba para medir la MVTR incluyen ASTM E96 y ASTM F1249.

[0059] Una variación de ASTM E96 emplea una cámara para medir la resistencia a la humedad. La cámara está dividida verticalmente por el sustrato/material de barrera. Hay una atmósfera seca en una cámara y una atmósfera húmeda en la otra. Se realiza una prueba de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" a la cámara "seca". ASTM E96 puede especificar cualquiera de las cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda". Las condiciones más rigurosas son 100°F/95% HR (humedad relativa). El método puede llevar mucho tiempo y los cambios de presión pueden afectar los resultados reales.

[0060] ASTM F1249 es un método de medición de MVTR que usa detectores infrarrojos (IR) para medir cambios en la HR en el lado seco de una película en una cámara similar a la que se usa en el método ASTM E96. Se coloca agua en el fondo de la cámara para crear una atmósfera de 100% HR. El material de barrera se utiliza para dividir la parte inferior y superior. El lado superior de la cámara se ventila con aire seco y el cambio en la HR se mide con un detector de infrarrojos. Una desventaja de ese método es que la HR se limita al 100% a menos que se utilice un equipo especial que permita controlar la HR.

[0061] En un aspecto, se puede usar una prueba de apresto TAPPI T 530 Hércules (es decir, prueba de apresto para papel por resistencia a la tinta) para determinar la resistencia al agua. La

resistencia a la tinta por el método Hercules se clasifica mejor como una prueba de medición directa para el grado de penetración. Otros clasifican el ensayo como una prueba de tasa de penetración. No existe una prueba mejor para "medir el apresto". La selección de la prueba depende del uso final y las necesidades de control del molino. El método Hércules es adecuado como prueba de calibrado de control de molino para detectar cambios en el nivel de calibrado. Esa prueba ofrece la sensibilidad de la prueba de flotación de tinta al tiempo que proporciona resultados reproducibles, tiempos de prueba más cortos y determinación automática del punto final.

[0062] El apresto, medido por la resistencia a la permeación o la absorción en el papel de líquidos acuosos, es una característica importante de muchos papeles. Típicos de ellos son bolsas, cartulinas, papel de carnicero, escritura y algunos grados de impresión.

[0063] Ese método puede usarse para controlar 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 el penetrante, una prueba no necesariamente se correlaciona lo suficiente para ser aplicable a todos los requisitos de uso final. Ese método mide el apresto según la tasa de penetración. Otros métodos miden el apresto por contacto con la superficie, penetración o absorción de la superficie. Las pruebas de apresto se seleccionan en función de la capacidad de simular los medios de contacto o absorción con el agua en el uso final. Ese método también se puede utilizar para optimizar los costos de uso de químicos de tamaño.

[0064] Como se usa en este documento, "permeabilidad al oxígeno" significa el grado en el que un polímero permite el paso de un gas o fluido. La permeabilidad al oxígeno (D_k) de un material es una función de la difusividad (D) (es decir, la velocidad a la que las moléculas de oxígeno atraviesan el material) y la solubilidad (k) (o la cantidad de moléculas de oxígeno absorbidas, por volumen, en el material). Los valores de permeabilidad al oxígeno (D_k) normalmente se encuentran dentro del rango de $10-150 \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \text{ ml O}_2/(\text{s ml mmHg})$). Se ha demostrado una relación semilogarítmica entre el contenido de agua de hidrogel y la permeabilidad al oxígeno (unidad: unidad de Barrer). La Organización Internacional de Normalización (ISO) ha especificado la permeabilidad utilizando la unidad SI, hectopascal (hPa) para la presión. Por tanto, $D_k = 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \text{ ml O}_2/(\text{s ml hPa})$). La unidad de Barrer se puede convertir a la unidad hPa multiplicando el valor de Barrer con la constante 0.75.

[0065] Como se usa en este documento, "biodegradable", incluidas las variaciones gramaticales del mismo, significa que se puede descomponer especialmente en productos inocuos por la acción de los seres vivos (por ejemplo, por microorganismos).

[0066] Como se usa en este documento, "reciclable", incluidas las variaciones gramaticales del mismo, significa un material que es tratable o que puede procesarse (con artículos usados y/o de desecho) para hacer que dicho material sea adecuado para su reutilización.

[0067] Como se usa en este documento, "segundo de Gurley" o "número de Gurley" es una unidad que describe el número de segundos necesarios para que 100 centímetros cúbicos (decilitros) de aire pasen a través de 1.0 pulgada cuadrada de un material dado a una presión diferencial de 4.88 pulgadas de agua (0.176 psi) (ISO 5636-5: 2003) (Porosidad). Además, para la rigidez, el "número de Gurley" es una unidad para una pieza de material sostenida verticalmente que mide la fuerza requerida para desviar dicho material en una cantidad determinada (1 miligramo de fuerza). Estos valores pueden medirse en un dispositivo Gurley de Precision Instruments (Troy, Nueva York).

[0068] HLB se refiere al equilibrio hidrófilo-lipófilo de una molécula y es una medida del grado en que un resto es hidrófilo o lipófilo, determinado calculando valores para las diferentes regiones de la molécula.

[0069] El método de Griffin para tensioactivos no iónicos como se describe en 1954 es:

$$HLB = 20 * M_h / M$$

[0070] 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 HLB de 0 corresponde a un valor completamente lipófilo/molécula hidrofóbica, y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrofílica/lipofóbica.

[0071] El valor de HLB se puede utilizar para predecir las propiedades tensioactivas de una molécula:

< 10: Lípido soluble (insoluble en agua)

> 10: soluble en agua (insoluble en lípidos)

1.5 a 3: agente antiespumante

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

7 a 9: agente humectante y esparcidor

13 a 15: detergente

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

15 a 18: solubilizador o hidrotropo

[0072] En las realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácidos grasos de poliol (o una composición que comprende dicho éster) como se describe en el presente documento pueden estar en el intervalo inferior, 1-3. En las realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácidos grasos de poliol (o la composición que comprende dicho éster) como se describe en el presente documento pueden estar en el intervalo medio a superior. En un aspecto, la combinación de PFAE y zeína para formar una composición acuosa estable implica el uso de tales ésteres que tienen valores de HLB de rango medio, 4-10.

[0073] Como se usa en el presente documento, "SEFOSE®" denota un éster de sacarosa de ácido graso elaborado a partir de aceite de soya (soyate) que está disponible comercialmente de Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) con el nombre comercial SEFOSE® 1618U (ver polisoyato de sacarosa a continuación), que contiene uno o más ácidos grasos insaturados.

[0074] Como se usa en este documento, "OLEAN®" indica un éster de ácido graso de sacarosa que está disponible de Procter & Gamble Chemicals que tiene la fórmula $C_n + 12H_{2n} + 22O_{13}$, donde todos los ácidos grasos están saturados.

[0075] Se pueden obtener otros PFAE que tienen varios valores de HLB y una variedad de restos de ácidos grasos de Mitsubishi Chemical Foods Corporation (Tokio, JP), con el nombre comercial RYOTO™.

[0076] Como se usa en este documento, "soyate" significa una mezcla de sales de ácidos grasos de aceite de soya.

[0077] Como se usa en este documento, "ácidos grasos de semillas oleaginosas" significa ácidos grasos de plantas, que incluyen, entre otros, soya, cacahuetes, semillas de colza, cebada, canola, semillas de sésamo, semillas de algodón, semillas de palma, semillas de uva, aceitunas,

cártamo, girasoles, copra, maíz, cocos, semillas de lino, avellanas, trigo, arroz, patatas, mandioca, legumbres, semillas de camelina, semillas de mostaza y combinaciones de las mismas.

[0078] Como se usa en este documento, "plastificante" significa aditivos que aumentan la plasticidad o disminuyen la viscosidad de un material. Esas son sustancias que se agregan para alterar las propiedades físicas. Son líquidos con baja volatilidad o incluso sólidos. Un plastificante reduce la atracción entre las cadenas de polímeros para fomentar la flexibilidad.

[0079] En las realizaciones, "ácido graso" comprende un ácido carboxílico que comprende una cadena alifática, que puede estar ramificada. La cadena alifática puede estar saturada o puede comprender uno o más enlaces insaturados, como un doble enlace carbono:carbono, que puede ser cis o trans. La cadena alifática puede ser una cadena corta, de 5 átomos de carbono o menos; una cadena media, 6-12 carbonos; cadena larga, 13-21 carbonos; o más larga, 22 o más átomos de carbono.

[0080] Como se usa en este documento, "poliol" significa un compuesto orgánico que contiene múltiples grupos hidroxilo. El poliol es biodegradable y reciclable. En realizaciones, un poliol comprende una estructura de anillo o una estructura cíclica, tal como un furano, un pirano, una ribosa, una desoxirribosa, un ribonucleósido, un desoxinucleósido, un ribonucleótido, un desoxirribonucleótido, etc. En realizaciones, un poliol comprende un carbohidrato. En realizaciones, un poliol comprende un sacárido. En realizaciones, un poliol comprende un monosacárido, un disacárido o un trisacárido. En realizaciones, un poliol comprende un glicosaminoglicano, un mucopolisacárido, etc. En realizaciones, un poliol comprende glucosa, fructosa, galactosa, ribosa, desoxirribosa, arabinosa, xilosa, manosa, sacarosa, lactosa, etc.

[0081] Como se usa en el presente documento, "resistencia en húmedo" significa una medida de qué tan bien una banda de fibras que sujetan un papel puede resistir una fuerza de ruptura cuando el papel está húmedo. La resistencia en húmedo se puede medir usando un dispositivo Finch de resistencia en húmedo de Thwing-Albert Instrument Company (West Berlin, Nueva Jersey). Donde la resistencia en húmedo se efectúa mediante aditivos, tales como kymene, resinas catiónicas glioxiladas, resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliamina-epiclorhidrina, incluidas resinas epóxido, etc. En realizaciones, el material a base de celulosa revestido con PFAE como se describe en el presente documento afecta dicha resistencia en húmedo en ausencia de dichos aditivos.

[0082] Como se usa en este documento, "húmedo" significa cubierto o saturado con agua u otro líquido.

[0083] En realizaciones, un proceso como se describe en este documento incluye adherir un revestimiento de barrera a una superficie celulósica o poner en contacto una superficie celulósica con dicho revestimiento de barrera que puede unirse a una superficie celulósica, donde dicho proceso comprende poner en contacto un material a base de celulosa con un revestimiento que comprende un éster de ácido graso de poliol y una prolamina, y exponer el material a base de celulosa en contacto a calor, radiación, un catalizador o una combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para unir el revestimiento de barrera al material a base de celulosa. En un aspecto relacionado, dicha radiación puede incluir, pero no se limita a, UV, IR, luz visible o una combinación de las mismas. En otro aspecto relacionado, la reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (es decir, 25°C) a aproximadamente 150°C, aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, aproximadamente 60°C a aproximadamente 80°C.

[0084] En un aspecto, la composición de barrera de éster de ácido graso de poliol-prolamina puede contener una mezcla de un monoéster, un diéster, un triéster, un tetraéster, un pentaéster o combinaciones de los mismos. En otro aspecto, el revestimiento de barrera puede contener otras proteínas, polisacáridos y lípidos, que incluyen, entre otros, proteínas de la leche (p. ej., caseína, proteína de suero y similares), gluten de trigo, gelatinas, aislados de proteína de soya, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos.

[0085] En realizaciones, el revestimiento puede contener adicionalmente PvOH.

[0086] En realizaciones, no se requieren catalizadores ni vehículos orgánicos (por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles) para llevar a cabo la adherencia del revestimiento a la superficie de un artículo, incluyendo que no se contempla la acumulación de material usando el método descrito. En un aspecto relacionado, el tiempo de reacción es sustancialmente instantáneo. Además, el material resultante presenta un bloqueo bajo.

[0087] Como se describe en el presente documento, los ésteres de ácidos grasos de todos los polioles, incluidos los monosacáridos, disacáridos y trisacáridos, son adaptables para su uso en la presente invención. En un aspecto relacionado, el éster de ácido graso de poliol puede ser un monoéster, un diéster, un triéster, un tetraéster, un pentaéster y combinaciones de los mismos,

incluyendo que los restos de ácido graso pueden ser saturados, insaturados o una combinación de los mismos.

[0088] Aunque no está limitada por la teoría, la interacción entre el éster de ácido graso de poliol y el material a base de celulosa puede ser mediante interacción iónica, hidrófoba, de hidrógeno, de van der Waals, enlace covalente o una combinación de las mismas. En un aspecto relacionado, la unión del éster de ácido graso de poliol al material a base de celulosa es sustancialmente irreversible (por ejemplo, usando un PFAE que comprende una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados). Sin querer ceñirse a la teoría, los ácidos grasos insaturados se unen covalentemente a la superficie.

[0089] Además, a una concentración suficiente, la unión del éster de ácido graso de poliol por si sola es suficiente para hacer que el material a base de celulosa sea resistente al aceite y/o la grasa: es decir, la lipofobicidad se logra en ausencia de la adición de ceras, colofonias, resinas, dicetenos, lacas, acetatos de vinilo, látex naturales y/o sintéticos, PLA, PEI, aceites, otros productos químicos repelentes de aceite/grasa o combinaciones de los mismos (es decir, lipófilos secundarios), incluidas otras propiedades, como fortalecimiento, rigidez, y el aumento de volumen del material a base de celulosa se puede lograr solo mediante la unión de PFAE.

[0090] Una ventaja de la invención descrita es que múltiples cadenas de ácidos grasos son reactivas con la celulosa, y con el poliol y moléculas cíclicas en la columna vertebral de la estructura o sustrato, por ejemplo, los ésteres de sacarosa de ácidos grasos como se describen, se obtiene una red de reticulación rígida, que conduce a mejoras de resistencia en las bandas fibrosas, tales como papel, cartón, telas no tejidas y textiles colocados al aire y en húmedo. Por lo general, eso no se encuentra en otras químicas de apresto o apresto. En realizaciones, se describe un método para producir un artículo usando los recubrimientos de barrera anteriores, método que produce un artículo que tiene una alta energía superficial y resistencia a la penetración de aceite y/o grasa.

[0091] La invención también se refiere a un artículo que comprende la composición descrita anteriormente aplicada a un sustrato. El artículo tiene una alta energía superficial y resistencia a la penetración de aceite y/o grasa. En un aspecto relacionado, el revestimiento de barrera como se describe en el presente documento se puede aplicar mediante prensa aprestora, donde otros revestimientos que contienen prolamina no pueden.

[0092] Otra ventaja es que los ésteres de ácidos grasos de poliol como se describen ablandan las fibras, aumentando el espacio entre fibras, aumentando así el volumen sin aumentar sustancialmente el peso. Además, las fibras y el material a base de celulosa modificados como se describe en este documento, pueden ser repulpados. Además, por ejemplo, el aceite y/o la grasa no se pueden "empujar" fácilmente más allá de la barrera hacia la hoja tratada con el revestimiento de barrera como se describe.

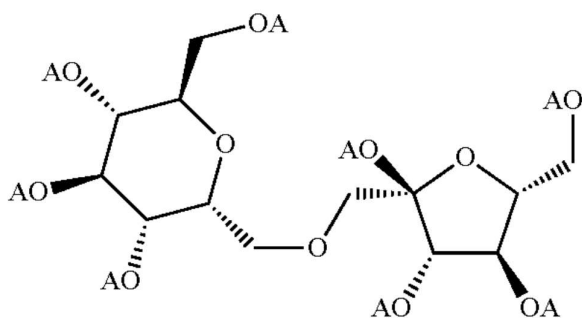
[0093] Los PFAE saturados típicamente son sólidos fundibles a temperaturas de procesamiento nominales, mientras que los PFAE insaturados son típicamente líquidos. Eso permite la formación de dispersiones uniformes y estables de PFAE saturado en recubrimientos acuosos sin interacciones o incompatibilidades significativas con otros componentes de recubrimiento. Además, dicha dispersión permite preparar altas concentraciones de PFAE saturado sin afectar adversamente la reología del recubrimiento, la aplicación uniforme del recubrimiento o las características de rendimiento del recubrimiento, por lo tanto, permitiendo también la capacidad de usar una prensa aprestora para recubrimientos como se describe en este documento. La superficie del revestimiento se volverá lipofóbica cuando las partículas de prolamina y PFAE saturado se fundan y se extiendan al calentar, secar y consolidar la capa de revestimiento. En realizaciones, se describe un método para producir estructuras fibrosas voluminosas que retienen la resistencia incluso cuando se exponen al agua, ya que la prolamina contenida en el revestimiento está protegida por dichos ésteres. Los productos de fibra formada elaborados utilizando el método descrito pueden incluir platos de papel, soportes para bebidas (por ejemplo, vasos), tapas, bandejas de alimentos y envases que serían livianos, fuertes y resistentes a la exposición a aceite, grasa, agua y otros líquidos.

[0094] En realizaciones, los ésteres de ácidos grasos de poliol se mezclan con prolaminas para producir agentes de apresto para revestimientos resistentes a aceites y/o grasas. Como se describe en el presente documento, se ha demostrado una relación sinérgica entre los ésteres de ácidos grasos de poliol y las prolaminas. Si bien se sabe en la técnica que las prolaminas son formadoras de película, las prolaminas son sensibles al agua. En algunos aspectos, el uso de ésteres de ácidos grasos de poliol ayuda a emulsionar las prolaminas en un recubrimiento acuoso.

[0095] En realizaciones, los ésteres de ácidos grasos de poliol comprenden o consisten esencialmente de sacáridos, tales como sacarosa, ésteres de ácidos grasos. Se conocen y están disponibles muchos métodos para preparar o proporcionar de otro modo los ésteres de ácidos

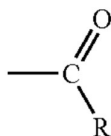
grasos de poliol de la presente invención, y todos estos métodos están disponibles para su uso dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, en las realizaciones, los ésteres de ácidos grasos se sintetizan esterificando un poliol con uno o más restos de ácidos grasos obtenidos de semillas oleaginosas que incluyen, entre otros, aceite de soya, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de cacahuete o mezclas de los mismos.

[0096] En las realizaciones, los ésteres de ácidos grasos de poliol cíclicos comprenden un resto de sacárido, que incluye, pero no se limita a, un resto de disacárido, tal como un resto de sacarosa, que está sustituido por un resto de éster en uno o más hidrógenos hidroxilo. En una realización, los ésteres de disacáridos tienen la estructura de Fórmula I.



Formula I

[0097] donde "A" es hidrógeno o la Estructura I a continuación:



Structure I

[0098] donde "R" es un resto lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, alifático o aromático de aproximadamente ocho a aproximadamente 40 átomos de carbono, y donde al menos un "A" es al menos uno, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis, al menos siete o los ocho restos "A" de Fórmula I están de acuerdo con la Estructura I. En un aspecto, un éster de ácido graso de disacárido como aquí descrito puede ser un monoéster, un diéster, un triéster, un tetraéster, un pentaéster y combinaciones de los mismos, donde los grupos R pueden ser grupos saturados o saturados e insaturados.

[0099] Los grupos "R" adecuados incluyen cualquier forma de resto alifático, incluidos los que contienen uno o más sustituyentes, que pueden aparecer 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 de oligómeros y polímeros, por ejemplo, restos de sorbitán, polisorbitán y polialcohol. Los ejemplos de grupos funcionales que se pueden unir al resto alifático (o aromático) que comprende el grupo "R" incluyen, pero no se limitan a, grupos funcionales halógenos, alcoxi, hidroxilo, amino, éter y éster. En un aspecto, dichos restos pueden tener funcionalidades de reticulación. En otro aspecto, el PFAE puede reticularse con una superficie (por ejemplo, partículas de arcilla/pigmento activadas). En otro aspecto, los dobles enlaces presentes en el PFAE pueden usarse para facilitar las reacciones sobre y con las superficies.

[00100] En realizaciones, un poliol comprende un carbohidrato. En realizaciones, un poliol comprende un sacárido. En realizaciones, un poliol comprende un disacárido. Los sacáridos y oligosacáridos adecuados incluyen rafinosa, maltodextrina, galactosa, sacarosa, combinaciones de glucosa, combinaciones de fructosa, maltosa, lactosa, combinaciones de manosa, combinaciones de eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, celobiosa, laminaribiosa y combinaciones de las mismas.

[00101] En realizaciones, el sustrato de poliol o la cadena principal para la adición de ácidos grasos puede incluir almidones, hemicelulosas, ligninas o combinaciones de los mismos.

[00102] En realizaciones, 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 camote y mezclas de los mismos.

[00103] En realizaciones, el almidón puede ser un almidón sin modificar o un almidón que ha sido modificado mediante una modificación química, física o enzimática.

[00104] La modificación química incluye cualquier tratamiento de un almidón con un producto químico que dé como resultado un almidón modificado (p. ej., material plastilón). Dentro de la modificación química se incluyen, pero no se limitan a, despolimerización de un almidón, oxidación de un almidón, reducción de un almidón, eterificación de un almidón, esterificación de un almidón, nitrificación de un almidón, desgrasado de un almidón, hidrofobización de un

almidón y similares. Los almidones químicamente modificados también se pueden preparar usando una combinación de cualquiera de los tratamientos químicos. Los ejemplos de almidones químicamente modificados incluyen la reacción de anhídrido alquenil succínico, particularmente anhídrido octenil succínico, 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 hidroxietil almidón; la reacción del hipoclorito con almidón para producir un almidón oxidado; la reacción de un ácido con almidón para producir un almidón despolimerizado con ácido; desgrasado de un almidón con un disolvente, tal como metanol, etanol, propanol, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y similares, para producir un almidón desgrasado.

[00105] Los almidones físicamente modificados son almidones que se tratan físicamente de manera que proporcionen almidones físicamente modificados. Dentro de la modificación física se incluyen, pero no se limitan a, tratamiento térmico del almidón en presencia de agua, tratamiento térmico del almidón en ausencia de agua, fractura del gránulo de almidón por cualquier medio mecánico, tratamiento a presión del almidón para fundir los gránulos de almidón, y similares. Los almidones físicamente modificados también se pueden preparar usando una combinación de cualquier tratamiento físico. Los ejemplos de almidones modificados físicamente incluyen el tratamiento térmico del almidón en un entorno acuoso para hacer que los gránulos de almidón se hinchen sin que se rompan; el tratamiento térmico de gránulos de almidón anhidro para provocar la transposición del polímero; fragmentación de los gránulos de almidón por desintegración mecánica; y tratamiento a presión de los gránulos de almidón por medio de una extrusora para provocar la fusión de los gránulos de almidón.

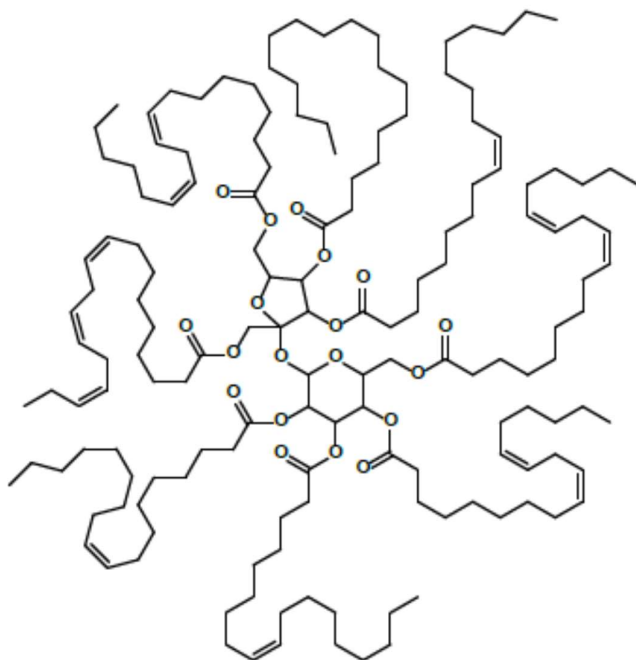
[00106] Los almidones modificados enzimáticamente son almidones que se tratan enzimáticamente de cualquier manera para proporcionar almidones modificados enzimáticamente. Dentro de la modificación enzimática se incluyen, entre otros, la reacción de una alfa amilasa con almidón, la reacción de una proteasa con almidón, la reacción de una lipasa con almidón, la reacción de una fosforilasa con almidón, la reacción de una oxidasa con almidón, y similares. Los almidones modificados enzimáticamente se pueden preparar usando una combinación de cualquiera de los tratamientos enzimáticos. Los ejemplos de modificación enzimática del almidón incluyen la reacción de la enzima α -amilasa con almidón para producir un almidón despolimerizado; la reacción de la enzima desramificante de α -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 de lípidos reducido; la reacción de una enzima fosforilasa con almidón para producir un almidón fosfatado modificado con enzima; y la reacción de una enzima oxidasa con almidón para producir un almidón oxidado con enzima.

[00107] Los ésteres de ácidos grasos de disacárido pueden ser ésteres de ácidos grasos y sacarosa de acuerdo con la Fórmula I, en la que los grupos "R" son alifáticos y son lineales o ramificados, saturados o tanto saturados como insaturados, y tienen entre aproximadamente 8 y aproximadamente 40 átomos de carbono.

[00108] Como se usa en este documento, los términos "éster de ácido graso de poliol", "éster de ácido graso de poliol" 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, es decir, puede comprender un compuesto que tiene un número determinado de grupos "A" sustituidos por una sola especie de un resto de Estructura I (es decir, todos los grupos "R" son iguales y todos los restos de poliol están sustituidos en el mismo grado). Los términos también incluyen una composición que comprende una mezcla de dos o más compuestos de éster de ácido graso de poliol, que difieren en grados de sustitución, pero en los que todos los sustituyentes tienen la misma estructura de grupo "R". Los términos también incluyen composiciones que son una mezcla de compuestos que tienen diferentes grados de sustitución del grupo "A", y en las que los restos sustituyentes del grupo "R" se seleccionan independientemente de dos o más grupos "R" de Estructura I. En un aspecto relacionado, los grupos "R" pueden ser iguales o pueden ser diferentes, incluyendo que dichos ésteres de ácidos grasos de poliol en una composición pueden ser iguales o pueden ser diferentes (es decir, una mezcla de ésteres de ácidos grasos de poliol diferentes).

[00109] Para las composiciones de la presente invención, la composición puede estar compuesta por compuestos de éster de ácido graso de poliol que tienen un DS más bajo. En realizaciones, el éster de ácido graso de poliol es un polisoyato de sacarosa.



Un polisoyato de sacarosa (SEFOSE® 1618U)

[00110] Los ésteres de ácidos grasos de poliol se pueden preparar mediante esterificación con ácidos grasos sustancialmente puros mediante procesos de esterificación conocidos, tales como, transesterificación utilizando ésteres de ácidos grasos y poliol en forma de glicéridos de ácidos grasos derivados, por ejemplo, de fuentes, por ejemplo, que se encuentran en el aceite extraído de semillas oleaginosas, por ejemplo, aceite de soya. Las reacciones de transesterificación que proporcionan ésteres de ácidos grasos de poliol usando glicéridos de ácidos grasos se describen, por ejemplo, en las patentes de 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 en WO1992004361, cada una incorporada aquí por referencia en su totalidad.

[00111] Además de preparar poliolésteres hidrófobos mediante transesterificación, se pueden conseguir propiedades hidrófobas similares en artículos celulósicos fibrosos haciendo reaccionar directamente cloruros de ácido con polioles que contienen estructuras de anillo.

[00112] Como se mencionó anteriormente, los ésteres de ácidos grasos de poliol se pueden preparar mediante transesterificación de poliol a partir de materias primas de ésteres metílicos que se han preparado a partir de glicéridos derivados de fuentes naturales (véase, por ejemplo, la

patente de EE.UU. No. 6,995,232, incorporada aquí por referencia en su totalidad). Como consecuencia de la fuente de los ácidos grasos, la materia prima utilizada para preparar el éster de ácido graso de poliol contiene una gama de ésteres metílicos de ácidos grasos saturados e insaturados que tienen restos de ácidos grasos que contienen entre 12 y 40 átomos de carbono. Eso se reflejará en los ésteres de ácidos grasos de poliol del producto elaborados a partir de una fuente tal en que los restos de poliol que comprenden el producto contendrán una mezcla de sustituyentes de restos de éster, en los que, con referencia a la Estructura I anterior, los grupos "R" sean una mezcla que tenga entre 12 y 26 átomos de carbono con una proporción que refleje la materia prima utilizada para preparar el poliol éster. Además, para ilustrar ese punto, los ésteres de poliol derivados del aceite de soya serán una mezcla de especies, que tienen estructuras de grupo "R" que reflejan que el aceite de soya comprende 26% en peso de triglicéridos de ácido oleico ($\text{H3C-CH2]7-CH=CH-[CH2]7-C(O)OH}$), 49% en peso de triglicéridos de ácido linoleico ($\text{H3C-[CH2]3-[-CH2-CH=CH]2-[-CH2-]7-C(O)OH}$), 11% en peso de triglicéridos de ácido linolénico ($\text{H3C-[-CH2-CH=CH-]3-[-CH2-]7-C(O)OH}$) y 14% en peso de triglicéridos de varios ácidos grasos saturados, como se describe en la Séptima Ed. del Merck Index, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad. Todos esos restos de ácido graso están representados en los grupos "R" de los sustituyentes en el éster de ácido graso de poliol producto de interés. En consecuencia, cuando se hace referencia a un éster de ácido graso de poliol en el presente documento 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 la materia prima de fuente natural 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 poliol. En un aspecto relacionado, los ésteres de ácidos grasos de poliol como se describen pueden exhibir baja viscosidad (por ejemplo, entre aproximadamente 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.

[00113] En realizaciones de la presente invención, el éster de ácido graso de poliol y, en algunos aspectos, el éster de disacárido, se forman a partir de ácidos grasos que tienen más de aproximadamente 6 átomos de carbono, de aproximadamente 8 a 16 átomos de carbono, de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, de aproximadamente 14 a aproximadamente 18 átomos de carbono, de aproximadamente 16 a aproximadamente 18 átomos

de carbono, de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 átomos de carbono, en promedio.

[00114] En realizaciones, las proporciones de éster de ácido graso de poliol a prolamina en los recubrimientos de barrera pueden ajustarse (variarse) para lograr lipofobicidad dependiendo de la forma del material a base de celulosa, el aceite y/o grasa a los que se va a aplicar estar expuesto, etc. En un aspecto, la relación de PFAE a prolamina puede ser 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 o 5:1 en una base de peso a peso (p/p). En un aspecto relacionado, cuando se mezclan un éster de ácido graso de poliol y una prolamina como revestimiento sobre el material a base de celulosa, se pueden usar un peso de revestimiento de al menos aproximadamente 0,1 g/m² a aproximadamente 1,0 g/m², aproximadamente 1,0 g/m² a aproximadamente 2,0 g/m², aproximadamente 2 g/m² a aproximadamente 3 g/m² sobre una superficie del material a base de celulosa. En un aspecto relacionado, las mezclas de revestimiento pueden estar presentes desde aproximadamente 3 g/m² hasta aproximadamente 4 g/m², aproximadamente 4 g/m² hasta aproximadamente 5 g/m², aproximadamente 5 g/m² hasta aproximadamente 10 g/m², aproximadamente 10 g/m² hasta aproximadamente 20 g/m². En otro aspecto, cuando el material a base de celulosa es una solución que contiene fibra de celulosa, el revestimiento puede estar presente en una concentración de al menos aproximadamente 0,025% (peso/peso) de la fibra total presente. En un aspecto relacionado, la composición de revestimiento puede estar presente en aproximadamente 0.05% (p/p) a aproximadamente 0.1% (p/p), aproximadamente 0.1% (p/p) a aproximadamente 0.5% (p/p), aproximadamente 0.5 % (p/p) a aproximadamente 1.0% (p/p), aproximadamente 1.0% (p/p) a aproximadamente 2.0% (p/p), aproximadamente 2.0% (p/p) a aproximadamente 3.0% (p/p), aproximadamente 3.0% (p/p) a aproximadamente 4.0% (p/p), aproximadamente 4.0% (p/p) a aproximadamente 5.0% (p/p), aproximadamente 5.0% (p/p) a aproximadamente 10% (p/p), aproximadamente del 10% (p/p) a aproximadamente el 50% (peso/peso) de la fibra total presente.

[00115] En realizaciones, un revestimiento puede comprender entre aproximadamente 0.9% y aproximadamente 1.0%, aproximadamente 1.0% a aproximadamente 5.0%, aproximadamente 5.0 a aproximadamente 10%, aproximadamente 10% a aproximadamente 20%, aproximadamente 20% a aproximadamente 30%, aproximadamente 40% a aproximadamente 50% o más de éster de ácido graso de poliol en peso del revestimiento (p/p). En un aspecto relacionado, el recubrimiento puede contener entre aproximadamente un 25% y aproximadamente un 35% de éster de ácido graso de poliol en peso del recubrimiento (p/p).

[00116] En realizaciones, el material a base de celulosa incluye, pero no se limita a, papel, cartón, hojas de papel, pulpa de papel, vasos, cajas, bandejas, tapas, papeles de liberación/revestimientos, bolsas de compost, bolsas de compras, bolsas de envío, tableros de tocino, bolsitas de té, material aislante, recipientes para café o té, tuberías y conductos de agua, cubiertos, platos y botellas desechables para alimentos, pantallas para televisores y dispositivos móviles, ropa (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), vendas, etiquetas sensibles a presión, cinta adhesiva sensible a presión, productos femeninos y dispositivos médicos para usar en el cuerpo o dentro de él, como anticonceptivos, dispositivos de administración de medicamentos, contenedores para materiales farmacéuticos (por ejemplo, píldoras, tabletas, supositorios, geles, etc.) y otros. Además, la tecnología de revestimiento descrita se puede utilizar en muebles y tapizados, equipos de acampada al aire libre y similares.

[00117] En un aspecto, los recubrimientos como se describen en el presente documento son resistentes al pH en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 9. En un aspecto relacionado, el pH puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, aproximadamente 4 a aproximadamente 5, aproximadamente 5 a aproximadamente 7, aproximadamente 7 a aproximadamente 9.

[00118] En realizaciones, se describe un método para tratar una superficie de un material que contiene celulosa (o celulósico) que incluye aplicar a la superficie una composición que contiene un derivado de ácido alcanoico que tiene la fórmula (II) o (III):



[00119] donde R es un radical hidrocarbonado alifático de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 50 átomos de carbono, y donde X y X₁ son independientemente Cl, Br, R-CO-O-R u O(CO)OR, donde cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III), X o X₁ es el mismo o es diferente, donde el PFAE como se describe en este documento es un vehículo, y cuando el método no requiere una base orgánica, ácido clorhídrico gaseoso (HCl), compuestos orgánicos volátiles (COV) o catalizador.

[00120] En realizaciones, se mezcla un derivado de ácido alcanoico con un éster de ácido graso de poliol para formar una emulsión, donde la emulsión se usa para tratar el material a base de celulosa.

[00121] En realizaciones, el éster de ácido graso de poliol puede ser un agente emulsionante y puede comprender una mezcla de uno o más monoésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres y pentaésteres. En un aspecto, el éster de ácido graso de poliol puede ser un agente emulsionante y puede comprender una mezcla de uno o más triésteres, tetraésteres y pentaésteres, o una mezcla de uno o ambos monoésteres y diésteres. En otro aspecto, el resto de ácido graso del éster de ácido graso de poliol puede contener grupos saturados o una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados. En un aspecto, la emulsión que contiene éster de ácido graso de poliol puede contener otras proteínas, polisacáridos y/o lípidos, que incluyen, entre otros, proteínas de la leche (p. ej., caseína, proteína de suero y similares), gelatinas, aislados de proteína de soya, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos.

[00122] En realizaciones, los emulsionantes de ésteres de ácidos grasos de poliol como se describen en este documento se pueden usar para transportar revestimientos u otros productos químicos utilizados para la fabricación de papel, incluidos, entre otros, agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, aromáticos. (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilceteno (AKD), alabastro, ácido algánico, alumbre, albarina, colas, carbonato de bario, sulfato de bario, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido, dióxido de titanio, arcillas, dolomita, penta acetato de dietilentriamina, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), enzimas, ácido formamida sulfúrico, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, lechada de cal, leche de magnesia, PvOH, colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato de sodio, carbonato de sodio, titania, tensioactivos, almidones, almidones modificados, resinas de hidrocarburos, polímeros, ceras, polisacáridos, proteínas y combinaciones de los mismos.

[00123] En realizaciones, el material que contiene celulosa generado por los métodos descritos en este documento exhibe una mayor hidrofobicidad o resistencia al agua en relación con ese material que contiene celulosa sin el tratamiento. En un aspecto relacionado, el material que contiene celulosa tratado exhibe una mayor lipofobicidad o resistencia a la grasa en relación con el material que contiene celulosa sin el tratamiento. En otro aspecto relacionado, 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).

[00124] En realizaciones, 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 proceso descrito en el presente documento muestran una mayor resistencia al estallido, número de Gurley, resistencia a la tracción y/o energía de carga máxima. En un aspecto, la resistencia al estallido aumenta en un factor de entre aproximadamente 0,5 a 1,0 veces, entre aproximadamente 1.0 y 1.1 veces, entre aproximadamente 1.1 y 1.3 veces, entre aproximadamente 1.3 a 1.5 veces. En otro aspecto, el número de Gurley aumentó en un factor de entre aproximadamente 3 a 4 veces, entre aproximadamente 4 a 5 veces, entre aproximadamente 5 a 6 veces y aproximadamente 6 a 7 veces. En otro aspecto, la deformación o resistencia a la tracción aumentó en un factor de entre aproximadamente 0,5 a 1.0 veces, entre aproximadamente 1.0 a 1.1 veces, entre aproximadamente 1.1 a 1.2 veces y entre aproximadamente 1.2 a 1.3 veces. En otro aspecto, la energía de carga máxima aumentó en un factor de entre aproximadamente 1.0 a 1.1 veces, entre aproximadamente 1.1 a 1.2 veces, entre aproximadamente 1.2 a 1.3 veces y entre aproximadamente 1.3 a 1.4 veces.

[00125] En las realizaciones, el material que contiene celulosa es un papel base que comprende celulosa microfibrilada (MFC) o nanofibra de celulosa (CNF) como se describe, por ejemplo, en la publicación U.S. No. 2015/0167243 (incorporada aquí por referencia en su totalidad), donde el MFC o CNF se agrega durante el proceso de formación y el proceso de fabricación de papel y/o se agrega como un recubrimiento o una capa secundaria a una capa de formación previa para disminuir la porosidad de dicho papel base. En un aspecto relacionado, el papel base se pone en contacto con el éster de ácido graso de poliol como se describió anteriormente. En un aspecto relacionado adicional, el papel de base en contacto se pone en contacto adicionalmente con un PvOH. En realizaciones, el papel base en contacto resultante es sintonizable resistente al agua y a los lípidos. En un aspecto relacionado, el papel base resultante puede exhibir un valor Gurley de al menos aproximadamente 10-15 (es decir, resistencia al aire Gurley (seg/100 cc, 20 oz. Cil.)), o al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 200 a aproximadamente 350. En un aspecto, el revestimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol puede ser un laminado para una o más capas o puede proporcionar una o más capas como un laminado o puede reducir la

cantidad de revestimiento 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 laminado puede comprender un adhesivo o termosellado biodegradable y/o compostable.

[00126] En realizaciones, los ésteres de ácidos grasos de poliol se pueden formular como emulsiones, donde la elección del agente emulsionante y la cantidad empleada están dictadas por la naturaleza de la composición y la capacidad del agente para facilitar la dispersión del éster de ácido graso de poliol. En un aspecto, el agente emulsionante puede incluir, entre otros, agua, tampones, PvOH, carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, gluten de trigo, gelatinas, aislados de proteína de soya, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, monoglicérols, diglicérols, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos. En un aspecto, las relaciones de poliol éster:agente emulsionante pueden ser de aproximadamente 0.1:99.9, de aproximadamente 1:99, de aproximadamente 10:90, de aproximadamente 20:80, de aproximadamente 35:65, de aproximadamente 40:60 o de aproximadamente alrededor de 50:50. Será evidente para un experto en la técnica que las proporciones se pueden variar dependiendo de la propiedad o propiedades deseadas para el producto final.

[00127] En realizaciones, los recubrimientos de ésteres de ácidos grasos de prolamina-poliol se pueden combinar con uno o más componentes para el apresto interno y superficial (solos o en combinación), incluidos, entre otros, pigmentos (por ejemplo, arcilla, carbonato de calcio, titanio, dióxido, pigmento plástico), aglutinantes (p. ej., almidón, proteína de soya, emulsiones poliméricas, PvOH) y aditivos (p. ej., glioxal, resinas glioxaladas, sales de circonio, estearato de calcio, carbonatos de calcio, oleato de lecitina, emulsión de polietileno, carboximetilcelulosa, polímeros acrílicos, alginatos, gomas de poliácrlato, poliácrlatos, microbicidas, antiespumantes a base de aceite, antiespumantes a base de silicona, estilbenos, colorantes directos y colorantes ácidos). En un aspecto relacionado, dichos componentes pueden proporcionar una o más propiedades, que incluyen, entre otras, la construcción de una estructura porosa fina, proporcionando una superficie de dispersión de la luz, mejorando la receptividad de la tinta, mejorando el brillo, aglutinando partículas de pigmento, aglutinando recubrimientos al papel, reforzando de la hoja base, rellenando los poros en la estructura del pigmento, reduciendo la sensibilidad al agua, resistiendo la punción húmeda en la impresión offset, previniendo el rayado

de la cuchilla, mejorando el brillo en el supercalandrado, reduciendo el polvo, ajustando la viscosidad del recubrimiento, proporcionando retención de agua, dispersando los pigmentos, manteniendo la dispersión del recubrimiento, previniendo el deterioro del recubrimiento/el color del recubrimiento, controlando la formación de espuma, reduciendo aire atrapado y el recubrimiento de los cráteres, aumentando la blancura y el brillo y controlando el color y la sombra. Será evidente para un experto en la técnica que las combinaciones pueden variarse dependiendo de la propiedad o propiedades deseadas para el producto final.

[00128] En las realizaciones, los métodos que emplean dichos ésteres de ácidos grasos de prolamina-poliol se pueden usar para reducir el costo de aplicar un recubrimiento primario/secundario (por ejemplo, una capa a base de silicona, una capa a base de almidón, una capa a base de arcilla, capa PLA, capa PEI y similares) proporcionando una capa de material que exhibe una propiedad necesaria (por ejemplo, resistencia al aceite y/o grasa, resistencia al agua, baja energía superficial, alta energía superficial y similares), reduciendo así la cantidad de capas primarias/secundarias necesarias para lograr esa misma propiedad. En un aspecto, los materiales pueden recubrirse sobre una capa de PFAE (por ejemplo, agentes termosellables). En realizaciones, la composición está libre de fluorocarbonos y silicona.

[00129] En realizaciones, las composiciones aumentan la estabilidad tanto mecánica como térmica del producto tratado. En un aspecto, el tratamiento de la superficie es termoestable a temperaturas entre aproximadamente -100°C y aproximadamente 300°C. En un aspecto, la superficie del material a base de celulosa exhibe un ángulo de contacto con el agua de entre aproximadamente 60° y aproximadamente 120°. En un aspecto, el tratamiento superficial es químicamente estable a temperaturas de entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 300°C.

[00130] El sustrato al que se añade la composición de prolamina/PFAE, que se puede secar antes de la aplicación (por ejemplo, a aproximadamente 80-150°C), se puede tratar con la composición modificadora sumergiéndolo, por ejemplo, y dejando que la superficie esté 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, de acuerdo con el método que se describe en este documento, el sustrato se puede tratar mediante cualquier proceso de recubrimiento/apresto adecuado que se lleva a cabo típicamente en una fábrica de papel (ver, por ejemplo, Smook, G., "Tratamientos de superficie", en "Manual para

tecnólogos de pulpa y papel”, (2016), 4ª Ed., Cap. 18, págs. 293-309, TAPPI Press, Peachtree Corners, GA, EE. UU., incorporado aquí por referencia en su totalidad).

[00131] No es necesaria ninguna preparación especial del material para poner en práctica la invención, aunque para algunas aplicaciones, el material puede secarse antes del tratamiento. En las realizaciones, los métodos descritos pueden usarse en cualquier superficie basada en celulosa, incluyendo, pero sin limitarse a, una película, un recipiente rígido, fibras, pulpa, una tela o similar. En un aspecto, los agentes de recubrimiento o ésteres de ácidos grasos de prolamina/poliol se pueden aplicar mediante prensa aprestora convencional (vertical, inclinada, horizontal), prensa aprestora de rodillos de compuerta, prensa calibradora dosificadora, aplicación de apresto de calendario, apresto de tubos, en máquina, fuera de -máquina, lacadora de una cara, lacadora de dos caras, lacado breve, lacadora simultánea de dos caras, lacadora de cuchilla o varilla, lacadora de huecograbado, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión láser, supercalendario y combinaciones de los mismos.

[00132] Dependiendo de la fuente, la celulosa puede ser papel, cartón, pulpa, fibra de madera blanda, fibra de madera dura o combinaciones de las mismas, nanocelulosa, nanofibras de celulosa, bigotes o microfibrillas, microfibriladas, mezclas de algodón o algodón, nanocristales de celulosa o celulosa nanofibrilada.

[00133] En las realizaciones, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol aplicada es suficiente para cubrir completamente al menos una superficie de un material que contiene celulosa. Por ejemplo, en realizaciones, el recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol se puede aplicar a la superficie exterior completa de un recipiente, la superficie interior completa de un recipiente o una combinación de los mismos, o en una o ambas caras de un papel base. En realizaciones, la superficie superior completa de una película puede estar cubierta por el recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol, o la superficie inferior completa de una película puede estar cubierta por el recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol, o ambos lados pueden estar cubiertos. En realizaciones, el lumen de un dispositivo/instrumento puede estar cubierto por el revestimiento o la superficie exterior del dispositivo/instrumento puede estar cubierta por el revestimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol o ambas superficies exterior e interior pueden estar cubiertas. En una realización, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol aplicada es

suficiente para cubrir parcialmente al menos una superficie de un material que contiene celulosa. Por ejemplo, solo aquellas superficies expuestas a la atmósfera ambiental o a un producto, composición, compuesto o material en un uso final específico están cubiertas por el recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol, o solo aquellas superficies que no están expuestas a la atmósfera ambiental están cubiertas por el recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol (por ejemplo, enmascaramiento). Como resultará evidente para un experto en la técnica, la cantidad de recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol aplicado puede depender del uso del material a recubrir. En un aspecto, una superficie puede recubrirse con un éster de ácido graso de prolamina-poliol (prolamina-PFAE) y la superficie opuesta puede recubrirse con un agente que incluye, entre otros, proteínas, gluten de trigo, gelatinas, aislados de proteína de soya, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos. En un aspecto, la prolamina-PFAE se puede añadir a una materia prima, y el material resultante en la banda se puede proporcionar con un revestimiento adicional de PFAE o prolamina-PFAE.

[00134] Puede usarse cualquier proceso de recubrimiento adecuado para administrar cualquiera de los diversos recubrimientos y/o emulsiones de éster de ácido graso de prolamina-poliol aplicados en el curso de la práctica de ese aspecto del método. En las realizaciones, los procesos de revestimiento de éster de ácido graso de prolamina-poliol incluyen inmersión, pulverización, pintura, impresión y cualquier combinación de cualquiera de esos procesos, solo o con otros procesos de revestimiento adaptados para practicar los métodos descritos.

[00135] Al aumentar la concentración de éster de ácido graso de polioliol, por ejemplo, las prolaminas, como se describe en el presente documento, se disuelven más fácilmente y forman una película más uniforme. En un aspecto, varios catalizadores podrían permitir un "curado" más rápido del recubrimiento para ajustar con precisión la naturaleza (composición) o la cantidad de prolamina:éster de ácido graso de polioliol para satisfacer aplicaciones específicas.

[00136] Será evidente para un experto en la técnica que la selección de celulosa a tratar, el recubrimiento de éster de ácido graso de prolamina-polioliol, la temperatura de reacción y el tiempo de exposición son parámetros que se optimizan mediante experimentación de rutina para adaptarse a cualquier aplicación particular para el producto final.

[00137] En realizaciones, la prolamina es zeína. La zeína se puede comprar comercialmente (ver arriba) o prepararse mediante los métodos descritos en Lawton JW, Cereal Chem (2002) 79 (1): 1-18, en las páginas 1-4 (incorporada aquí por referencia en su totalidad).

[00138] Los materiales derivatizados tienen propiedades físicas alteradas que pueden definirse y medirse usando pruebas apropiadas conocidas en la técnica. Para la hidrofobicidad, el protocolo analítico puede incluir, entre otros, la medición del ángulo de contacto y la captación de humedad. Otras propiedades incluyen rigidez, tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR), porosidad, resistencia a la tracción, falta de degradación del sustrato, propiedades de ruptura y desgarro. La Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales define un protocolo estandarizado específico a seguir (protocolo ASTM D7334 - 08).

[00139] La permeabilidad de una superficie a varios gases, tales como vapor de agua y oxígeno, también se puede alterar mediante el proceso de recubrimiento de éster de ácido graso de poliol a medida que se mejora la función de barrera del material. La unidad estándar que mide la permeabilidad es Barrer y los protocolos para medir esos parámetros también están disponibles en el dominio público (ASTM std F2476-05 para vapor de agua y ASTM std F2622-8 para oxígeno).

[00140] En las realizaciones, los materiales biodegradables tratados de acuerdo con el procedimiento descrito actualmente presentan una biodegradabilidad completa medida por la degradación en el medio ambiente bajo ataque microbiano.

[00141] Se encuentran disponibles varios métodos para definir y probar la biodegradabilidad, incluido el método de matraz de agitación (ASTM E1279 - 89 (2008)) y la prueba de Zahn-Wellens (OECD TG 302 B).

[00142] Se encuentran disponibles varios métodos para definir y probar la compostabilidad, que incluyen, pero no se limitan a, ASTM D6400.

[00143] En realizaciones, la composición de revestimiento de barrera como se describe en este documento, cuando se aplica a un sustrato o una superficie, produce un artículo que tiene resistencia a la penetración de aceite y/o grasa. La resistencia a la penetración de aceite y/o grasa incluye la resistencia a la penetración de varios aceites, grasas, ceras, otras sustancias aceitosas y disolventes sorprendentemente altamente penetrantes, tales como tolueno y heptano. La

resistencia a la penetración de aceite y/o grasa puede medirse mediante el kit de prueba de 3M. En un aspecto, la composición tiene un número de kit de al menos 3, al menos 5, al menos 7, o al menos 9.

[00144] En realizaciones, los métodos que se describen para producir un artículo comprenden aplicar la composición de revestimiento de barrera a un sustrato para producir el artículo que tiene alta energía superficial y resistencia a la penetración de aceite y/o grasa. En un aspecto relacionado, la composición de barrera se proporciona en íntimo contacto con una o más superficies del sustrato para proporcionar resistencia a la penetración en esas superficies. En un aspecto, el revestimiento de barrera se puede aplicar como revestimiento en una o más superficies, o en aplicaciones, el revestimiento se puede aplicar de manera que se absorba en el interior del sustrato y contacte con más superficies.

[00145] En realizaciones, la composición de barrera se aplica como un revestimiento sobre el sustrato. El sustrato se puede revestir con la composición mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante procesos de laminación, esparcimiento, pulverización, cepillado o vertido, seguidos de secado; coextruyendo la composición de barrera con otros materiales sobre un sustrato preformado; o recubriendo un sustrato preformado por fusión/extrusión. En un aspecto, el revestimiento se puede aplicar mediante una prensa aprestora o encoladora. En un aspecto, el sustrato puede revestirse por un lado, por ambos lados o por todos los lados con la composición de barrera. En un aspecto, se puede usar una cuchilla de recubrimiento, tal como una "cuchilla rascadora", que permite la distribución uniforme de la composición de barrera sobre un sustrato que se mueve mediante rodillos. En un aspecto, el recubrimiento de barrera se puede aplicar a textiles, no tejidos, láminas, papel, cartón y otros materiales en láminas mediante máquinas de recubrimiento por extensión que funcionan continuamente.

[00146] Las composiciones de barrera como se describen en este documento se pueden usar para producir una amplia variedad de artículos diferentes que tienen resistencia a la penetración de aceite y/o grasa. Los artículos pueden incluir, entre otros, papel, cartón de papel, cartón, cartón de contenedor, cartón de yeso, madera, compuestos de madera, muebles, mampostería, cuero, acabados para automóviles, abrillantadores de muebles, plásticos, utensilios de cocina antiadherentes y espumas.

[00147] En realizaciones, las composiciones de barrera como se describen en el presente documento pueden usarse en papeles y cartones para envasado de alimentos, incluido el envasado de comida rápida. Ejemplos específicos de usos de empaque de alimentos incluyen envoltorios de comida rápida, bolsas de alimentos, bolsas de refrigerios, bolsas de comestibles, vasos, bandejas, cartones, cajas, botellas, cajones, películas de envasado de alimentos, envoltorios de blíster, bolsas de palomitas de maíz para microondas, papeles de liberación, contenedores de alimentos para mascotas, envases de bebidas, papeles OGR y similares. En realizaciones, se pueden producir artículos textiles, tales como fibras textiles naturales o fibras textiles sintéticas. En un aspecto relacionado, las fibras textiles pueden procesarse adicionalmente en prendas de vestir, ropa de cama, alfombras, cortinas, revestimientos de paredes, tapizados y similares.

[00148] En realizaciones, los sustratos se pueden formar en artículos antes o después de aplicar la composición de barrera de interés. En un aspecto, los recipientes se pueden producir a partir de cartón revestido plano mediante formación a presión, mediante formación al vacío o al doblar y adherir cartón en la forma final deseada. El material de cartón plano revestido se puede formar en bandejas mediante la aplicación de calor y presión, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4,900,594 (incorporada aquí por referencia en su totalidad), o conformados al vacío en recipientes para alimentos y bebidas, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5,294,483 (incorporada aquí por referencia en su totalidad).

[00149] Los materiales adecuados para el tratamiento mediante el proceso de la 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 rayón) y otros materiales de celulosa modificada que tienen una parte sustancial de superficies disponibles para reacción/unión. Como se indicó anteriormente, el término "celulosa" incluye todos esos materiales y otros de estructura de poliol similar y que tienen propiedades similares. Entre ellos, el material relativamente nuevo, la celulosa microfibrilada (nanofibra de celulosa) (véanse, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.374.702 y las Publicaciones de Estados Unidos Núm. 2015/0167243 y 2009/0221812, cada una incorporada aquí por referencia en su totalidad) es particularmente adecuada en la práctica del tema de interés. En realizaciones, las celulosas pueden incluir, pero sin limitarse a, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, nitrocelulosa (nitrato de celulosa), sulfato de

celulosa, celuloide, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa , nanocristales de celulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa y combinaciones de los mismos.

[00150] La modificación de celulosa con el revestimiento de barrera como se describe en este documento, además de aumentar la resistencia al aceite y/o grasa, también puede aumentar la resistencia a la tracción, la flexibilidad y la rigidez, ampliando así aún más la gama de usos. Todos los productos biodegradables y parcialmente biodegradables elaborados a partir de o mediante el uso de la celulosa modificada descrita en este documento están dentro del alcance de la divulgación, incluidos los productos reciclables y compostables.

[00151] Entre las posibles aplicaciones de la tecnología de recubrimiento, tales artículos incluyen, entre otros, contenedores para todos los propósitos, tales como papel, cartón, pulpa de papel, vasos, tapas, cajas, bandejas, papeles de liberación/revestimientos, bolsas de abono, bolsas de compras, 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), vendas, etiquetas sensibles a la presión, cinta sensible a la presión, productos femeninos y dispositivos médicos, tales como anticonceptivos, dispositivos de administración de fármacos y similares. Además, la tecnología de revestimiento descrita en el presente documento se puede utilizar en muebles y tapizados, equipos de acampada al aire libre y similares.

EJEMPLOS

[00152] Ejemplo 1. Formulaciones de éster de ácido graso de sacárido

[00153] SEFOSE® es un líquido a temperatura ambiente y todos los recubrimientos/emulsiones que contienen ese material se aplicaron a temperatura ambiente usando un dispositivo de extracción de mesa. Se varió el tipo y tamaño de la varilla para crear una gama de pesos de capa.

[00154] Formulación 1

[00155] Se añadieron cincuenta ml de SEFOSE® a una solución que contenía 195 ml de agua y 5 gramos de carboximetilcelulosa (FINNFIX® 10; CP Kelco, Atlanta, GA). La formulación se

mezcló usando un homogeneizador Silverson ajustado a 5000 rpm durante 1 minuto. La emulsión se revistió sobre una hoja de base de 50 gramos hecha de pulpa de madera dura blanqueada y sobre una hoja de 80 gramos compuesta de madera blanda sin blanquear. Ambos papeles se colocaron en un horno (105°C) durante 15 minutos para que se secaran. Al sacarlas del horno, las hojas se colocaron en la mesa de laboratorio y se aplicaron 10 gotas de agua (temperatura ambiente) mediante una pipeta a cada hoja. Las láminas de base sin tratar absorben una gota de agua inmediatamente, mientras que las láminas recubiertas con cantidades variables de SEFOSE® mostraron niveles crecientes de resistencia al agua a medida que aumentaba el peso de la capa (ver Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la hoja base con SEFOSE®

Peso de la capa g/m2	Base de madera dura 50g Retención de agua (minutos)	Base de madera blanda 80g Retención de agua (minutos)
3.2	1	0.5
4.1	14	9
6.4	30	25
8.5	50	40
9.2	100+	100+

[00156] Se observó que la resistencia al agua no era tan pronunciada en la hoja más pesada y no se conseguía resistencia al agua a menos que la hoja estuviera seca.

Formulación 2

[00157] Adición de SEFOSE® al papel de taza: (un papel de una sola capa sin tratamiento MFC) (cartón de 110 gramos hecho de pulpa de eucalipto). Se añadieron cincuenta gramos de SEFOSE® a 200 gramos de almidón etilado cocido al 5% (Ethylex 2025) y se agitaron usando un molino Kady de mesa durante 30 segundos. Las muestras de papel se revistieron y se colocaron en el horno a 105°C durante 15 minutos. Se colocaron gotitas de prueba (10-15) en el lado revestido del tablero y se midió el tiempo de retención de agua y se registró en la tabla siguiente. La penetración de agua en el panel de control sin tratar fue instantánea (ver Tabla 2).

Tabla 2. Penetración de agua caliente para papel de taza tratado con SEFOSE®

Cantidad aplicada g/m2	Tiempo requerido
-----------------------------------	-----------------------------

	para que el agua caliente (80°C) penetre
2.3	0.05 hr
4.1	0.5 hr
6.2	1.2 hr
8.3	3.5 hr
9.6	~ 16 hr

Formulación 3

[00158] Se calentó SEFOSE® puro a 45°C y se colocó en una botella rociadora. Se aplicó una pulverización uniforme a la pasta de papel del 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 ocurrió en 30 segundos. Sin embargo, después de secar en el horno durante 15 minutos a 105°C, las gotas de agua se evaporaron antes de ser absorbidas por el sustrato.

[00159] La investigación continuada se refería a si SEFOSE® podría ser compatible con compuestos usados para revestimientos resistentes a aceites y/o grasas. SEFOSE® es útil para mejorar la resistencia al agua y mejorar la rigidez. Se utilizó cartón (240 g) para las pruebas de rigidez. La Tabla 3 muestra los resultados. Los datos se obtuvieron con un peso de una sola capa: 5 gramos/metro cuadrado con un promedio de 5 muestras. Los resultados están en unidades de rigidez Taber registradas con un probador de rigidez Taber V-5 Modelo 150-E.

Tabla 3. Prueba de rigidez

Muestra probada	Rigidez de la dirección de la máquina	Rigidez en dirección transversal
Tablero de control - sin recubrimiento	77.6	51.8
SEFOSE®	85.9	57.6
Ácido erúico	57.9	47.4
Cloruro de palmitoilo	47.7	39.5

[00160] Ejemplo 2. Unión de éster de sacárido al sustrato celulósico

[00161] En un esfuerzo por determinar si SEFOSE® se puede unir reversiblemente a un material celulósico, se mezcló SEFOSE® puro con celulosa pura en una proporción de 50:50. Se dejó reaccionar el SEFOSE® durante 15 min a 300°F y la mezcla se extrajo con cloruro de metileno (disolvente no polar) o agua destilada. Las muestras se sometieron a reflujo durante 6 horas y se realizó un análisis gravimétrico de las muestras.

Tabla 4. Extracción de SEFOSE® de material celulósico

Muestra	Masa total	SEFOSE® Masa	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%

[00162] Ejemplo 3. Examen de superficies celulósicas

[00163] Las imágenes de microscopio electrónico de barrido de papeles base con y sin MFC ilustran cómo una base menos porosa tiene el potencial de requerir muchos menos agentes impermeabilizantes que reaccionan con la superficie. Las Figs. 1-2 muestran papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar. Las Figs. 1 y 2 muestran el área superficial relativamente alta expuesta con la que puede reaccionar un agente derivatizante. Sin embargo, se revela una lámina muy porosa con mucho espacio para que escape el agua. Las Figs. 3 y 4 muestran una comparación lado a lado de papel elaborado con pulpa reciclada antes y después del recubrimiento con MFC. (Hay dos aumentos de las mismas muestras, sin MCF en el lado izquierdo de la imagen). Las pruebas muestran que la derivatización de una hoja mucho menos porosa es más prometedora para el desempeño de barrera de agua/vapor a largo plazo. Las dos últimas imágenes son primeros planos de un "poro" promedio en una hoja de papel de filtro, así como una ampliación similar de papel recubierto con CNF para contraste y comparación.

[00164] Los datos anteriores demuestran un punto crítico; la adición de más material da como resultado un aumento correspondiente en el rendimiento. Si bien no está limitado por la teoría, la reacción parece ser más rápida con papeles sin blanquear, lo que sugiere que la presencia de lignina puede acelerar la reacción.

[00165] El SEFOSE® líquido se puede emulsionar fácilmente. Por tanto, dicho líquido se puede adaptar para trabajar en equipos de revestimiento que se utilizan habitualmente en las fábricas de papel.

Ejemplo 4. "Phluphi"

[00166] Se mezcló el líquido SEFOSE® y se hizo reaccionar con fibra de madera blanqueada para generar una variedad de formas de crear una hoja de prueba impermeable. Cuando el éster de sacarosa se mezcló con pulpa antes de la formación de la hoja, la mayor parte del PFAE se retuvo con la fibra. Con calentamiento y secado suficientes, se formó una hoja de prueba quebradiza, esponjosa pero hidrófoba. En ese ejemplo, se mezclaron 0.25 gramos de SEFOSE® con 4.0 gramos de fibra de madera dura blanqueada en 6 litros de agua. La mezcla se agitó a mano y el agua se escurrió en un molde de hoja manual estándar. La estera de fibra resultante se retiró y se secó durante 15 minutos a 325°F. La hoja producida exhibió una hidrofobicidad significativa, así como un enlace de hidrógeno muy reducido entre las fibras. (Se observó que el ángulo de contacto con el agua era superior a 100°). Puede añadirse un emulsionante. La tasa de SEFOSE® a fibra puede ser de aproximadamente 1:100 a 2:1.

[00167] Las pruebas posteriores muestran que el talco es solo un espectador en el proceso y se dejó fuera de las pruebas adicionales.

Ejemplo 5. Efectos ambientales sobre las propiedades del revestimiento SEFOSE®

[00168] Para comprender mejor el mecanismo de reacción de los ésteres de sacarosa con la fibra, se aplicaron revestimientos de baja viscosidad a una hoja kraft blanqueada a la que se le añadió resina resistente en húmedo, pero sin resistencia al agua (sin apresto). La viscosidad del revestimiento se midió usando un viscosímetro Brookfield a 100 rpm.

[00169] Se emulsionó SEFOSE® con Ethylex 2025 (almidón etilado) y se aplicó al papel mediante un rodillo de huecogrado. A modo de comparación, SEFOSE® también se emulsionó con Westcote 9050 PvOH. Como se muestra en la FIG. 5, la oxidación de los dobles enlaces en SEFOSE® se ve reforzada por la presencia de calor y entornos químicos adicionales que mejoran la química oxidativa (ver también, Tabla 5).

Tabla 5. Efectos ambientales sobre SEFOSE® (minutos hasta la falla)

Tiempo	SEFOSE®			
	PvOH	-PvOH	Ethylex	3:1
0	0.08	0.07	0.15	2
1	0.083	0.11	0.15	1.8

2	0.08	0.18	0.13	1.8
5	0.09	0.25	0.1	1.3
10	0.08	0.4	0.1	0.9
30	0.08	1.1	0.08	0.8
60	0.08	3.8	0.08	0.8
120	0.08	8	0.08	0.7
500	0.07	17	0.07	0.4

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

[00170] Se hizo reaccionar SEFOSE® con pulpa de madera blanda blanqueada y se secó para formar una hoja. Posteriormente, se llevaron a cabo extracciones con CH_2Cl_2 , tolueno y agua para determinar el grado de reacción con la pulpa. Las extracciones se realizaron durante al menos 6 horas utilizando material de vidrio de extracción Soxhlet. Los resultados de las extracciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Extracción de pulpa ligada a SEFOSE®

	Agua	CH_2Cl_2	Tolueno
Masa de pulpa seca	8.772g	9.237g	8.090g
SEFOSE® agregado	0.85g	0.965g	0.798g
Cantidad extraída	0.007g	0.015g	0.020g

[00171] Los datos indican que esencialmente todo el SEFOSE® permanece en la hoja. El mismo procedimiento se llevó a cabo solo con la pulpa y los resultados muestran que se obtuvieron aproximadamente 0.01 g por 10 g de pulpa. Si bien no está limitado por la teoría, esto podría explicarse como productos químicos residuales para la fabricación de pulpa o, más probablemente, como extractos que no se han eliminado por completo.

[00172] Se usaron fibras puras de celulosa (por ejemplo, α -celulosa de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) y se repitió el experimento. Mientras los niveles de carga de SEFOSE® permanecieron por debajo de aproximadamente el 20% de la masa de las fibras, más del 95% de la masa de SEFOSE® se retuvo con las fibras y no se pudo extraer con disolventes polares o no polares. Si bien no está limitado por la teoría, la optimización del tiempo y la temperatura de horneado puede mejorar aún más los ésteres de sacarosa que quedan en las fibras.

[00173] Como se puede ver, los datos demuestran una incapacidad general para extraer SEFOSE® del material después del secado. Por otro lado, cuando los ácidos grasos del PFAE eran todas cadenas de ácidos grasos saturados, OLEAN®, disponible en Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH), casi el 100% del material se puede extraer con agua caliente (a o por encima de 70°C). OLEAN® es idéntico a SEFOSE® con el único cambio de que los ácidos grasos saturados están unidos (OLEAN®) a la sacarosa en lugar de los ácidos grasos insaturados (SEFOSE®).

[00174] Otro aspecto digno de mención es que múltiples cadenas de ácidos grasos son reactivas con la celulosa, y con las dos moléculas de sacárido en la estructura; SEFOSE® da lugar a una red de reticulación rígida que conduce a mejoras de resistencia en las bandas fibrosas, tales como papel cartón, telas no tejidas tendidas al aire y en húmedo, y textiles.

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

[00175] Se fabricaron hojas manuales de dos y 3 gramos utilizando pulpas kraft de madera dura y blanda. Cuando se añadió SEFOSE® a la suspensión de pulpa al 1% a un nivel de 0.1% o más y se drenó el agua formando la hoja de prueba, SEFOSE® se retuvo con las fibras, impartiendo resistencia al agua. De 0.1% a 0.4% de SEFOSE®, se formaron gotas de agua sobre la superficie durante unos segundos o menos. Después de que la carga de SEFOSE® superó el 0.4%, el tiempo de resistencia al agua aumentó rápidamente a minutos y luego a horas para niveles de carga superiores al 1.5%.

Ejemplo 8. Producción de material fibroso voluminoso

[00176] La adición de SEFOSE® a la pulpa actúa para ablandar las fibras aumenta el espacio entre las fibras y aumenta el volumen. Por ejemplo, una suspensión al 3% de pulpa de madera dura que contenía 125 g (seca) de pulpa se escurrió, se secó y se encontró que ocupaba un volumen de 18.2 centímetros cúbicos. Cuando se añadieron 12.5 g de SEFOSE® a la misma suspensión de pulpa de madera dura al 3% que contenía un equivalente de 125 g de fibra seca, al drenar el agua y secar, la estera resultante ocupaba 45.2 centímetros cúbicos.

[00177] Se rociaron treinta gramos de una pulpa kraft de madera dura blanqueada estándar (Old Town Fuel and Fiber, LLC, Old Town, ME) con SEFOSE® que se había calentado a 60°C. Aproximadamente 4.3 cm³ se colocaron en un desintegrador a 10,000 rpm y esencialmente se

volvieron a pulir. La mezcla se vertió a través de un molde de hoja manual y se secó a 105°C. La pulpa hidrófoba resultante ocupó un volumen de 8.1 cm³. Se cortó un cuadrado de 2 pulgadas de ese 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 un 50% más de volumen que el mismo corte cuadrado de 2 pulgadas para el control sin presión aplicada.

[00178] Es significativo que no sólo se observe un aumento en el volumen y la suavidad, sino que una estera repulpada a la fuerza después de drenar el agua dio como resultado una estera de fibra en la que se retuvo toda la hidrofobicidad. Esa cualidad, además de las observaciones de que el agua no se puede "empujar" fácilmente más allá de la barrera de baja energía superficial hacia la hoja, es valiosa. La unión de cadenas sencillas hidrófobas de ácidos grasos no exhibe esa propiedad.

[00179] Aunque no está ligado a la teoría, eso representa una evidencia adicional de que SEFOSE® está reaccionando con la celulosa y que los grupos OH en la superficie de las fibras de celulosa ya no están disponibles para participar en los enlaces de hidrógeno posteriores. Otros materiales hidrófobos interfieren con el enlace de hidrógeno inicial, pero al repulpar ese efecto se invierte y los grupos OH de la celulosa pueden participar en el enlace de hidrógeno al volver a secarse.

Ejemplo 9. Datos de prueba de papel de bolsa

[00180] La siguiente tabla (Tabla 7) ilustra las propiedades impartidas por el recubrimiento a 5-7 g/m² con una mezcla de SEFOSE® y PVOH sobre una bolsa de papel kraft sin blanquear (control). También se incluyen como referencia bolsas comerciales.

Tabla 7. Pruebas de bolsa de papel

Tipo de papel	Calibre (0.001 in)	Tension (lb/in²)	Ruptura (psi)
Bolsa de prueba (control)	3.26	9.45	52.1
Bolsa de prueba con SEFOSE®	3.32	15.21	62.6
Bolso de mano Sub Sandwich	2.16	8.82	25.2
Bolsa de hojas de Home Depot	5.3	17.88	71.5

[00181] Como puede verse en la Tabla 7, la tracción y el estallido aumentan con el recubrimiento del papel base de control con SEFOSE® y PvOH.

Ejemplo 10. Resistencia a la tracción en seco/húmedo

[00182] Se fabricaron hojas manuales de tres gramos a partir de pulpa blanqueada. Los siguientes datos comparan la resistencia a la tracción en húmedo y en seco a diferentes niveles de adición de SEFOSE®. Tenga en cuenta que con esas hojas manuales SEFOSE® no se emulsionó en ningún recubrimiento, sino que simplemente se mezcló con la pulpa y se escurrió sin agregar otros productos químicos (consulte la Tabla 8).

Tabla 8. Resistencia a la tracción en seco/húmedo

Carga de SEFOSE®	Resistencia en húmedo (lb/in²)	Fuerza seca (lb/in²)
0%	0.29	9.69
0.5%	1.01	10.54
1%	1.45	11.13
5%	7.22	15.02

[00183] Obsérvese también que la tasa de adición del 5% produjo resistencia en húmedo no muy por debajo de la resistencia en seco del control.

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

[00184] Se llevaron a cabo varios experimentos con ésteres de sacarosa producidos que tenían menos de 8 ácidos grasos unidos al resto de sacarosa. Las muestras de SP50, SP10, SP01 y F20W (Sisterna, Países Bajos) contienen 50, 10, 1 y esencialmente 0% de monoésteres, respectivamente. Aunque los productos disponibles comercialmente se preparan haciendo reaccionar sacarosa con ácidos grasos saturados, relegando así los compuestos menos útiles para reticulación adicional o químicas similares, los compuestos son útiles para examinar las propiedades de emulsificación y repelencia al agua.

[00185] Por ejemplo, se mezclaron 10 g de SP01 con 10 g de glioxal en una solución de PvOH cocida al 10%. La mezcla se "coció" a 200°F durante 5 minutos y se aplicó mediante estiramiento a un papel base poroso hecho de kraft de madera dura blanqueada. El resultado fue un recubrimiento ceroso reticulado en la superficie del papel que exhibió una buena hidrofobicidad. Cuando se aplicó un mínimo de 3 g/m², el ángulo de contacto resultante fue superior a 100°. Dado que el glioxal es un cristalizador bien conocido que se usa en compuestos que tienen grupos OH, ese método es un medio potencial para fijar ésteres de sacarosa bastante no reactivos a una superficie uniendo los grupos de alcohol sobrantes en el anillo de sacarosa con un grupo alcohol disponible en el sustrato u otros materiales de revestimiento.

Ejemplo 12. Datos de HST y absorción de humedad

[00186] Para demostrar que SEFOSE® por si solo proporciona las propiedades de impermeabilización observadas, se trató papel base poroso Twins River (Matawaska, ME) con varias cantidades de SEFOSE® (y PvOH o almidón modificado (Ethylex 2025) para emulsionar, aplicado por extracción) y se analizó mediante la prueba de apresto de Hércules. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos de HST con SEFOSE®.

HST-segundos	Adicion SEFOSE® g/m ²	Emulsionante g/m ²
<1	-	-
2.7	0g/m ²	2.7g/m ² PvOH
16.8	0g/m ²	4.5g/m ² Ethylex 2025
65	2.2g/m ²	2.3g/m ² Ethylex 2025
389.7	1.6g/m ²	1.6g/m ² PvOH
533	3.0g/m ²	4.0g/m ² PvOH
1480	5.0g/m ²	5.0g/m ² Ethylex 2025
2300+	5.0g/m ²	5.0g/m ² PvOH

[00187] Como puede verse en la Tabla 9, el aumento de SEFOSE® aplicado a la superficie del papel conduce a un aumento de la resistencia al agua (como se muestra por el aumento de HST en segundos).

[00188] Esto también se puede ver usando revestimientos de un producto de éster de sacarosa saturado. F20W (Sistema, Países Bajos) se describe como un monoéster de muy bajo % con la

mayoría de las moléculas en el rango de sustitución de 4-8. Tenga en cuenta que la absorción de producto F20W es solo el 50% del recubrimiento total que se emulsionó con PvOH usando partes iguales de cada uno para hacer una emulsión estable. Entonces, donde la recolección está etiquetada como "0.5 g/m²", también hay la misma recolección de PvOH dando una recolección total de 1.0 g/m². Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos del HST F20W.

HST-Segundos	Adición Sisterna F20W
<1	0
2.0	0.5g/m ²
17.8	1.7g/m ²
175.3	2.2g/m ²
438.8	3.5g/m ²
2412	4.1g/m ²

[00189] Como puede verse en la Tabla 10, de nuevo, el aumento de F20W aumenta la resistencia al agua de la hoja porosa. Por tanto, el éster de ácido graso de sacarosa aplicado hace que el papel sea resistente al agua.

[00190] Debido a que la resistencia al agua no se debe simplemente a la presencia de un ácido graso que forma un enlace éster con la celulosa, se cargaron hojas de madera blanda (kraft blanqueado de madera blanda) con SEFOSE® y ácido oleico directamente añadido a la pulpa, donde el ácido oleico forma un enlace éster con la celulosa de la pulpa. La masa en el tiempo cero representa la masa "seca al hueso" de las hojas de mano sacadas del horno a 105°C. Las muestras se colocaron en una sala de humedad controlada mantenida al 50% de HR. 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 (Min)	2% SEFOSE®	30% SEFOSE®	Control
0	3.859	4.099	3.877
1	3.896	4.128	3.911
3	3.912	4.169	3.95
5	3.961	4.195	3.978
10	4.01	4.256	4.032

15	4.039	4.276	4.054
30	4.06	4.316	4.092
60	4.068	4.334	4.102
180	4.069	4.336	4.115

Tabla 12. Absorción de humedad Ácido oleico.

Tiempo (hrs)	30% Ácido oleico	50% 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

[00191] Obsérvese que la diferencia en la que se añade ácido oleico directamente a la pulpa formando un enlace éster ralentiza enormemente la absorción de humedad. En contraste, solo el 2% de SEFOSE® retarda la absorción de humedad, en concentraciones más altas, el 30% de SEFOSE® no lo hace. Como tal, aunque no está limitado por la teoría, la estructura del material unido a SEFOSE® no puede explicarse simplemente por la estructura formada por ésteres de ácidos grasos simples y celulosa.

Ejemplo 13. SFAE saturados

[00192] Los ésteres saturados son sólidos cerosos a temperatura ambiente que, debido a la saturación, son menos reactivos con la matriz de la muestra o entre moléculas. Usando temperaturas elevadas (por ejemplo, al menos 40°C y para todos aquellos probados por encima de 65°C) el material se funde y se puede aplicar como un líquido que luego se enfría y solidifica, formando un recubrimiento hidrofóbico. Alternativamente, los materiales se pueden emulsionar y aplicar como un revestimiento acuoso para impartir características hidrófobas.

[00193] Los datos mostrados en la Tabla 13 representan lecturas de HST (prueba de apresto de Hércules) obtenidas de papeles revestidos con cantidades variables de SFAE saturados.

[00194] Para los revestimientos de prueba se utilizó una hoja kraft de madera dura, blanqueada, n° 45 obtenida de papel Turner Falls. La porosidad de Gurley midió aproximadamente 300 segundos, lo que representa una hoja de base bastante apretada. El S-370 (DS de 3-5) obtenido de Mitsubishi Foods (Japón) se emulsionó con goma xantana (hasta el 1% de la masa de la formulación saturada de PFAE) antes del recubrimiento.

[00195] El peso del revestimiento de la formulación saturada de PFAE (libras por tonelada) y HST (promedio de 4 mediciones por muestra) se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13

Peso de la capa de S-370 (libras por tonelada)	HST (promedio de 4 mediciones por muestra)
Control solamente #0	4 segundos
#45	140 segundos
#65	385 segundos
#100	839 segundos
#150	1044 segundos
#200	1209 segundos

[00196] Los datos apoyan que cantidades limitadas de PFAE saturado pueden mejorar la resistencia al agua de los revestimientos que están diseñados para otros propósitos/aplicaciones. Por ejemplo, se mezcló PFAE saturado con almidón Ethylex y revestimientos a base de PVOH y se observó una mayor resistencia al agua en cada caso.

[00197] Los ejemplos siguientes se revistieron sobre una base reciclada, blanqueada, n° 50 con una porosidad Gurley de 18 segundos.

[00198] Se cocinaron cien gramos de almidón modificado (Ethylex 2025) al 10% de sólidos (volumen de 1 litro) y se añadieron en caliente 10 gramos de S-370 y se mezclaron usando un homogeneizador Silverson. El revestimiento resultante se aplicó usando un dispositivo de estirado de sobremesa común y los papeles se secaron bajo lámparas de calor.

[00199] A 300#/tonelada de peso de la capa, el almidón solo tenía una HST promedio de 480 segundos. Con el mismo peso de capa de almidón y mezcla de PFAE saturado, el HST aumentó a 710 segundos.

[00200] Se disolvió suficiente PvOH (Selvol 205S) en agua caliente para lograr una solución al 10%. La solución se revistió con el mismo papel n° 50 descrito anteriormente y tenía una HST promedio de 225 a 150 libras/tonelada de peso de revestimiento. Usando esa misma solución, se agregó S-370 para lograr una mezcla que contenía 90% de PVOH/10% de S-370 en una base seca (es decir, 90 ml de agua, 9 gramos de PvOH, 1 gramo de S-370); y el HST promedio aumentado a 380 segundos.

[00201] Ciertos polímeros insolubles en frío, como el almidón, son compatibles con las prolaminas (como la zeína; véase la Patente de Estados Unidos N° 7,737,200, incorporada aquí por referencia en su totalidad). 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 PFAE saturados ayuda de esa manera.

Ejemplo 14. Otros SFAE saturados

[00202] Se realizaron evaluaciones de prensa de apresto de recubrimientos saturados basados en PFAE en una hoja ligera blanqueada (aproximadamente 35 #) que no tenía apresto y una formación relativamente pobre. Todas las evaluaciones se realizaron utilizando Exceval HR 3010 PvOH cocido para emulsionar el PFAE saturado. Se añadió suficiente PFAE saturado para dar cuenta del 20% de los sólidos totales. La atención se centró en evaluar las muestras del S-370 frente al C-1800 (disponible de Mitsubishi Foods, Japón). Ambos ésteres se desempeñaron mejor que el control; algunos de los datos clave se muestran en la Tabla 14:

Tabla 14

	HST Promedio	Valor de Kit
10% PvOH solo	38 seg.	2
PvOH con S-370	85 seg.	3
PvOH con C-1800	82 seg.	5

[00203] Nótese que los compuestos saturados parecen dar un aumento en el kit, produciendo tanto el S-370 como el C-1800 un aumento aproximadamente del 100% en HST.

Ejemplo 15. Aditivo de resistencia en húmedo

[00204] Las pruebas de laboratorio han demostrado que la química de los ésteres de poliol se puede ajustar para lograr una variedad de propiedades, incluido el uso como aditivo de resistencia en húmedo. Cuando los ésteres de poliol se preparan uniendo grupos saturados a cada funcionalidad del alcohol en la sacarosa (u otro poliol), el resultado es una sustancia cerosa hidrófoba que tiene baja miscibilidad/solubilidad en agua. Los compuestos pueden añadirse a materiales celulósicos para impartir resistencia al agua ya sea internamente o como revestimiento. Sin embargo; dado que los compuestos no reaccionan químicamente entre sí ni con ninguna parte de la matriz de la muestra, los compuestos son susceptibles de ser eliminados por disolventes, calor y presión.

[00205] Cuando se desea impermeabilización y niveles más altos de resistencia al agua, se pueden preparar ésteres de poliol que contienen grupos funcionales insaturados y agregarlos al material celulósico con el objetivo de lograr la oxidación y/o reticulación que ayude a fijar el éster de sacarosa en la matriz y a hacer que el éster sea resistente a la eliminación por medios físicos. Ajustando el número de grupos insaturados, así como el tamaño de los ésteres de sacarosa, se obtiene un medio para que la reticulación imparta fuerza, y la molécula se puede modificar para aumentar aún más la resistencia al agua.

[00206] Los datos de la Tabla 15 se toman añadiendo SEFOSE® a una hoja kraft blanqueada a niveles variables y obteniendo datos de tracción en húmedo. Los porcentajes mostrados en la tabla representan el porcentaje de éster de sacarosa del papel blanqueado 70 # tratado (ver 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	

[00207] Los datos ilustran una tendencia de que la resistencia en húmedo aumenta a medida que aumenta el nivel de carga. La tracción en seco muestra la resistencia máxima de la hoja como punto de referencia.

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

[00208] Además de preparar poliolésteres hidrófobos mediante transesterificación, se pueden conseguir propiedades hidrófobas similares en artículos fibrosos haciendo reaccionar directamente cloruros de ácido con polioles que contienen estructuras de anillo.

[00209] Por ejemplo, se combinaron 200 gramos de cloruro de palmitoilo (CAS 112-67-4) con 50 gramos de sacarosa y se mezclaron a temperatura ambiente. La mezcla se llevó a 100°F y se mantuvo a esa temperatura durante la noche (presión ambiente). El material resultante se lavó con acetona y agua desionizada para eliminar cualquier material hidrófilo o sin reaccionar. El análisis del material restante usando C13 NMR mostró que se había realizado una cantidad significativa de éster de sacarosa hidrófobo.

[00210] Aunque la adición de cloruros de ácidos grasos a materiales celulósicos podría impartir propiedades hidrófobas, la reacción es indeseable ya que el subproducto, el HCl gaseoso, crea varios problemas que incluyen la corrosión de los materiales circundantes y es peligroso para los trabajadores y el entorno circundante. Un problema adicional creado por la producción de ácido clorhídrico es que a medida que se forma más, es decir, reaccionan más sitios de poliol, más débil se vuelve la composición fibrosa. Por ejemplo, se hizo reaccionar cloruro de palmitoilo en cantidades crecientes con materiales de celulosa y algodón y, a medida que aumentaba la hidrofobicidad, disminuía la resistencia del artículo.

[00211] La reacción anterior se repitió varias veces usando 200 gramos de cloruro de R-CO reaccionado con 50 gramos cada uno de otros polioles similares, incluyendo almidón de maíz, xilano de abedul, carboximetilcelulosa, glucosa y hemicelulosas extraídas con resultados similares.

Ejemplo 17. Prueba de pelado

[00212] La prueba de despegado utiliza una rueda entre las dos mordazas del probador de tracción para medir la fuerza necesaria para despegar la cinta de la superficie de un papel como

un ángulo reproducible (ASTM D1876; p. ej., Comprobador de despegado modular de la serie 100, TestResources, Shakopee, MN).

[00213] Se utilizó papel kraft blanqueado con alto Gurley (600 segundos) de papel Turners Falls (Turners Falls, MA). La hoja de 50 libras representa una hoja bastante apretada, pero bastante absorbente.

[00214] Cuando el papel de 50 libras se revistió con almidón modificado al 15% (almidón Ethylex) como control, la fuerza promedio (sobre 5 muestras) necesaria fue de 0.55 libras/pulgada. Cuando se trata con el mismo recubrimiento, pero con SEFOSE® sustituido por el 25% del almidón Ethylex (por lo que el 25% de absorción es SEFOSE®, el 75% sigue siendo Ethylex) la fuerza promedio disminuyó a 0.081 libras/pulgada. Con una sustitución del 50% de SEFOSE® por Ethylex, la fuerza necesaria disminuyó a menos de 0.03 libras por pulgada.

[00215] La preparación de ese papel está de acuerdo con el método estándar TAPPI 404 para determinar la resistencia a la tracción de los papeles.

[00216] Finalmente, se usó el mismo papel con S-370 a una tasa de carga de 750 libras por tonelada, que llena efectivamente todos los vertidos en la hoja creando una barrera física completa. Ese papel pasa un kit TAPPI 12 en el piso. Es posible obtener resistencia a la grasa utilizando variedades saturadas de PFAE.

Ejemplo 18. Composiciones de Zeína-SFAE

[00217] A. DS de rango medio.

[00218] Se pesaron en un vaso de precipitados cien gramos de éster de ácido graso de sacarosa que contenía restos de ácido graso saturado (Fooding Group Ltd., Shanghai, CA), que tenían aproximadamente 3-4 cadenas de ácido graso saturado unidas a la molécula de sacarosa. Se aplicó calor hasta que el éster cambió de un polvo blanco a una sustancia cerosa fundida muy viscosa. Se introdujeron en el éster treinta gramos de zeína pura (Freeman Industries LLC, Tuckahoe, NY). El polvo amarillo se fundió en el éster y se eliminó el calor. Se dejó reposar la mezcla durante 10 minutos. Usando un homogeneizador de mesa, la mezcla se agitó mientras se añadía agua tibia. Aproximadamente 600 g de agua produjeron una mezcla de éster de zeína homogénea de flujo libre que no tenía sólidos visibles ni precipitado, o separación de fases durante al menos 100 horas.

[00219] El mismo éster se mezcló con agua caliente y se revistió sobre un papel de base Gurley 18 blanqueado de 35#. Con un peso de capa de 4 g/m^2 , se logró un kit 4 de TAPPI. El aumento del peso de la capa no pareció aumentar el valor del kit cuando se usó el PFAE solo, sin embargo, el éster hizo que la grasa se acumulara en el papel. El trabajo se volvió a reproducir utilizando el éster mezclado con carbonato cálcico y aplicado sobre el mismo papel. A 4 g/m^2 se consiguió un kit 3.

[00220] Cuando se aplicó la zeína-SFAE combinada a varias láminas base mediante un revestidor de estirado de sobremesa, se observó un rango del kit TAPPI 2-6, cuyos valores del kit dependían de la estanqueidad de la lámina base y del peso de la capa aplicada. Por ejemplo, usando una hoja de base blanqueada que tiene un Gurley de 250, se logró un kit 6 cuando se aplicaron al menos 4 g/m^2 de revestimiento. Se espera que se puedan agregar otros aditivos para eliminar las burbujas de aire, inhibir el deterioro a través de bacterias y ayudar a optimizar la confirmación de proteínas, es decir, el tamaño de las partículas.

[00221] Se pesan cien gramos de ésteres de ácidos grasos de sacarosa que contienen restos de ácidos grasos saturados (RYOTO™ S370 y B370 de Mitsubishi Chemical, Tokio, JP) que tienen un HLB de aproximadamente 3 y un DS de 3-5 en cada uno de dos vasos de precipitados. Se aplica calor a las muestras hasta que los ésteres se derriten. Se introducen treinta gramos de zeína (Freeman Industries LLC, Tuckahoe, NY) en cada vaso de precipitados. El polvo amarillo se funde en el éster y se elimina el calor. Las mezclas se dejan reposar durante 10 minutos. Usando un homogeneizador de mesa, las mezclas se agitan mientras se agrega agua tibia a cada vaso de precipitados. Se agrega agua hasta que se obtiene una mezcla de éster de zeína homogénea.

[00222] Cuando las mezclas combinadas de zeína-PFAE se aplican a varias hojas de base mediante un dispositivo de recubrimiento por arrastre de sobremesa, se obtienen papeles tratados con mayor valor de kit y repelencia al aceite.

[00223] La zeína es necesaria para lograr valores de kit de nivel medio-alto. Si bien no está limitado por la teoría, es de destacar que la sinergia de zeína-éster podría permitir nuevas formas de formulación para aquellos que necesitan un kit bajo, en el rango de 3-4, y no tienen capacidad de recubrimiento en el sitio. Además, podría permitir lograr un kit con cierto nivel de pigmento.

[00224] B. DS de rango bajo

[00225] Se pesan en un vaso de precipitados cien gramos de éster de ácido graso de sacarosa que contiene restos de ácido graso saturado, que tienen aproximadamente de 1 a 2 cadenas de ácido graso saturado unidas a la molécula de sacarosa. Se aplica calor hasta que el éster se derrite. Se añaden al éster treinta gramos de zeína pura. Cuando se mezcla, se retira el calor. Se deja reposar la mezcla. Usando un homogeneizador de mesa, la mezcla se agita mientras se agrega agua tibia para crear una mezcla de zeína-SFAE que fluye libremente.

[00226] La zeína-SFAE combinada se aplica a varias hojas de base mediante un dispositivo de recubrimiento por estirado de sobremesa para producir papel tratado en el que la grasa y el aceite forman perlas.

[00227] Se pesan a cada uno de los dos vasos de precipitados cien gramos de éster de ácido graso de sacarosa que contiene restos de ácido graso saturado (RYOTO™ L1695 y P1670 de Mitsubishi Chemical, Tokio, JP) que tienen un HLB de 16 que indica 1-2 cadenas de ácido graso saturado unidas a la molécula de sacarosa. Se aplica calor a las muestras hasta que los ésteres se derriten. Se introducen treinta gramos de zeína (Freeman Industries LLC, Tuckahoe, NY) en cada vaso de precipitados. El polvo amarillo se funde en el éster y se elimina el calor. Las mezclas se dejan reposar durante 10 minutos. Usando un homogeneizador de mesa, las mezclas se agitan mientras se agrega agua tibia a cada vaso de precipitados. Se agrega agua hasta que se obtiene una mezcla de éster de zeína homogénea.

[00228] Cuando las mezclas combinadas de zeína-PFAE se aplican a varias hojas de base mediante un dispositivo de recubrimiento por arrastre de sobremesa, se obtienen papeles tratados con valores de kit más altos y repelencia al aceite demostrada.

[00229] Ejemplo 19

[00230] Se descubrió que la base del papel de taza se trataba intensamente con colofonia para aumentar la resistencia al agua. Sin embargo, se encontró que el Gurley en ese tablero era de 50 segundos, lo que indica un tablero bastante poroso. Ese material es repulpable y el vapor penetra y ablanda rápidamente el material. Se aplicó SEFOSE® puro a esa tabla y se secó en un horno a 100°C durante la noche. El material resultante tenía una sensación de plástico y era completamente impermeable. En masa, el material 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 ablandó significativamente el material. Los datos del invernadero

revelaron que el material se biodegradaría en aproximadamente 150 días. Las cintas y pegamentos comunes no se adhieren a este material compuesto.

[00231] Se han llevado a cabo experimentos con PFAE saturado y zeína, ya que se ha demostrado que la zeína imparte resistencia a la grasa al papel. Se generaron dispersiones acuosas estables de zeína (hasta un 25% en agua) a las que se añadió PFAE saturado del 2 al 5%. Las observaciones demostraron que el PFAE saturado "bloquea" la zeína en el papel al impartir resistencia al agua (además de resistencia a la grasa) a la formulación.

[00232] Aunque la invención se ha descrito con referencia a los ejemplos anteriores, se entenderá que las modificaciones y variaciones están incluidas dentro del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, la invención está limitada únicamente por las siguientes reivindicaciones. Todas y cada una de las referencias descritas en este documento se incorporan por referencia en su totalidad.