

MÉTODOS PARA MODIFICACIÓN Y REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES CELULÓSICAS CON MATERIALES BIODEGRADABLES

Campo de la Invención

La presente invención tiene relación generalmente con el tratamiento de materiales que contienen compuestos celulósicos, y más específicamente a la fabricación de materiales a base de celulosa más hidrófobos/lipófobos usando composiciones de base biológica que se unen a la celulosa, donde dichas composiciones y métodos son útiles para modificar las superficies de materiales en base a celulosa, incluyendo papel, cartón y productos de embalaje.

Antecedentes

Los materiales celulósicos tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria como agentes de carga, absorbentes y componentes de impresión. Se prefiere su utilización al de otras fuentes de material por su alta estabilidad térmica, buena función de barrera al oxígeno y resistencia química/mecánica (véase, por ejemplo, Aulin et al., Cellulose (2010) 17: 559-574; incorporado en este documento por referencia en su totalidad). También es de gran importancia el hecho de que estos materiales son completamente biodegradables una vez dispersos en el ambiente y que son totalmente no tóxicos. La celulosa y derivados de los mismos son el material de elección para soluciones respetuosas con el medio ambiente en aplicaciones tales como envases para alimentos y productos desechables.

No obstante, las numerosas ventajas de la celulosa se contrarrestan con la hidrofiliidad/lipofiliidad del material, que muestra una alta afinidad por el agua/ grasas y son fácilmente hidratadas (véase, por ejemplo, Aulin et al., Langmuir (2009) 25 (13): 7675-7685; aquí incorporado como referencia en su totalidad). Si bien este es un beneficio para aplicaciones como absorbentes y tejidos, se convierte en un problema cuando se requiere el envasado seguro de materiales que contienen agua/ lípidos (por ejemplo, alimentos). El almacenamiento a largo plazo de alimentos, especialmente comidas preparadas que contienen una cantidad significativa de agua y/o grasa, se hace problemático en las bandejas de celulosa, por ejemplo, ya que primero se empaparán y finalmente fallarán. Además, se pueden requerir múltiples revestimientos para compensar la baja eficiencia de mantener un revestimiento suficiente en la superficie celulósica debido a la alta porosidad relativa del material, lo que resulta en un aumento de los costos.

Este problema generalmente se resuelve en la industria recubriendo la fibra de celulosa

con algún tipo de material orgánico hidrófobo/fluorocarburos, siliconas, que protegerían físicamente la celulosa hidrófila subyacente del agua/lípidos en los contenidos, incluyendo la prevención de la absorción en los intersticios de la fibra, fluido de la grasa hacia los pliegues o permitiendo la liberación de materiales adheridos. Por ejemplo, los materiales como el PVC/PEI/PE se usan de forma rutinaria para este propósito y se fijan físicamente (es decir, son recubiertos por pulverización o extruidos) sobre las superficies a tratar.

Un problema similar se encuentra al sellar productos alimenticios en su contenedor por medio de una película. Esta película requiere propiedades aún más estrictas que el propio contenedor. Además de la resistencia al estrés mecánico, la película debe ser lo suficientemente delgada como para ser despegada, idealmente debe ser transparente, resistente a lípidos/grasas, resistente al calor e impermeable a gases tales como CO₂, oxígeno, vapor de agua, no tóxico, e hidrófobo. Una vez más, el plástico en forma de polímeros, fluorocarbonos y resina representa la solución actual de la industria.

Sería deseable diseñar un revestimiento "ecológico", de base biológica que sea hidrófobo y compostable, incluyendo un papel/película base que permita mantener los revestimientos en la superficie de dicho papel y evitar la penetración en los intersticios de la fibra, o reducir pegado de materiales a la superficie celulósica, a costos reducidos, sin sacrificar la biodegradabilidad y/o reciclabilidad.

Resumen de la Invención

La presente revelación tiene relación con métodos para tratar materiales celulósicos, incluyendo el tratamiento de materiales que contienen celulosa con una composición que proporciona hidrofobicidad y/o lipofobicidad aumentadas mientras se mantiene la biodegradabilidad/reciclabilidad de los componentes celulósicos. Los métodos descritos proporcionan la unión de ésteres de ácidos grasos sacáridos (SFAE) en celulosa y no requieren el uso de portadores orgánicos, bases o catalizadores separados para unir dichos ésteres de ácidos grasos sacáridos. Las reacciones de unión pueden ser aplicadas a fibras celulósicas o materiales preformados.

En realizaciones, se describe una composición que comprende un material a base de celulosa unido a SFAE, donde el SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido exhiba un ángulo de contacto con el agua igual o mayor que 90°, y donde el ángulo de contacto con el agua se lleva a cabo en ausencia de hidrófobos secundarios, o cuando el SFAE está presente en una concentración suficiente para impartir una

resistencia sustancial a una fuerza de ruptura cuando el material a base de celulosa está húmedo, donde la resistencia se efectúa en ausencia de cualquier aditivo secundario de resistencia en húmedo. En un aspecto relacionado, el éster de ácido graso sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende 8 a 30 carbonos, y la SFAE está presente en una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido sea hidrófobo en comparación con el mismo material con SFAE no unido. En otro aspecto, el SFAE está unido de manera liberable o no liberable al material a base de celulosa.

En un aspecto adicional, SFAE está presente a una concentración suficiente para hacer que el material a base de celulosa unido muestre un ángulo de contacto con el agua igual o superior a 90°, donde el ángulo de contacto con el agua se efectúa en ausencia de hidrófobos secundarios, y donde SFAE está presente en una concentración suficiente para impartir una resistencia sustancial a una fuerza de ruptura cuando el material a base de celulosa está húmedo, mientras que la resistencia se efectúa en ausencia de cualquier aditivo secundario de resistencia en húmedo.

En un aspecto, SFAE está unido como un revestimiento sobre el material a base de celulosa, el SFAE está presente con un peso de revestimiento de al menos 0.1 g/m² en una superficie del material a base de celulosa. En otro aspecto, cuando el material a base de celulosa es una solución que contiene fibra de celulosa, el SFAE está presente en una concentración de al menos 0.025% (peso/peso) de la fibra total presente.

En un aspecto, el grupo alifático se obtiene de una fuente natural. En un aspecto relacionado, la fuente natural es una semilla oleaginosa, y la SFAE es una soya de sacarosa. En un aspecto relacionado adicional, el grupo alifático contiene todos los enlaces saturados o una mezcla de enlaces saturados e insaturados.

En un aspecto adicional, el material a base de celulosa comprende además celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanofibrilada o nanocristales de celulosa.

En un aspecto adicional, la composición puede incluir alcohol polivinílico (PvOH), ácido poliláctico, arcilla, talco, almidón, glioxilo, prolaminas y combinaciones de los mismos.

En un aspecto, el éster de ácido graso sacárido es un mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octaéster o una de sus mezclas, y opcionalmente, la composición comprende uno o más ésteres de ácidos grasos sacáridos que tienen grupos alifáticos que están saturados o tienen combinaciones de ácidos grasos saturados e insaturados.

En otro aspecto, la composición es biodegradable y/o compostable. En un aspecto relacionado, el material a base de celulosa incluye, papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para el almacenamiento de alimentos, una bolsa para el almacenamiento de alimentos, una bolsa de envío, un contenedor para café o té, una bolsa de té, papel para panceta, pañales, tela o película de bloques de protección/barrera, película de cubierta vegetal, macetas, empaques, papel de burbujas, material absorbente del aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, impermeables, papel OGR, bolsa para compras, una bolsa de compost, papel suelto, utensilios para comer, contenedor para guardar bebidas frías o calientes, taza, toallas de papel, plato, botella para almacenamiento de líquidos carbonatados, material aislante, botella para almacenamiento de líquidos no carbonatados, película para envolver alimentos, contenedor para eliminación de basura, un implemento para el manejo de alimentos, tapa para una taza, fibra de tela, implemento de almacenamiento y transporte de agua, implemento de almacenamiento y transporte para bebidas alcohólicas o no alcohólicas, una carcasa exterior o pantalla para productos electrónicos, una pieza de mueble interna o externa, una cortina, tapices, película, caja, láminas, bandeja, tubería, conducto de agua, empaque para productos farmacéuticos, ropa, dispositivos médicos, anticonceptivos, equipo de campamento, material celulósico moldeado y combinaciones de los mismos.

En un aspecto, el éster de ácido graso sacárido contiene uno o más grupos funcionales de un éter, éster, tio, amino, fosfo, o combinaciones de los mismos.

En una realización, se revela un método para derivar de manera novedosa un material a base de celulosa para la resistencia hidrófoba y/o lipófoba, incluyendo el contacto del material a base de celulosa con un éster de ácido graso sacárido y la exposición del material a base de celulosa contactada a calor, radiación, catalizador o una combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para unir el éster de ácido graso sacárido al material a base de celulosa. En un aspecto relacionado, el método puede incluir eliminar el exceso de éster de ácido graso sacárido.

En un aspecto, el método puede incluir agregar alcohol polivinílico (PvOH), donde el éster de ácido graso de PvOH y/o sacárido es agregado opcionalmente como una emulsión, por separado o en combinación.

En otro aspecto, el material a base de celulosa comprende celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanofibrilada o nanocristales de celulosa.

En un aspecto, el material sólido que contiene celulosa resultante está contenido en un producto que incluye papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para el almacenamiento de

alimentos, una bolsa de compost, una bolsa para el almacenamiento de alimentos, papel de liberación, una bolsa de envío, una bolsa para compras, tela o película bloque/barrera de hierba, película protectora, macetas, envoltorios, papel de burbujas, material absorbente del aceite, laminados, sobres, tarjetas de regalo, tarjetas de crédito, guantes, impermeables, papel de OGR, bolsa de té, contenedor para café o té, papel para panceta, material aislante, una tapa, utensilios para comer, contenedor para guardar bebidas frías o calientes, una taza, un plato, una botella para el almacenamiento de líquidos carbonatados, una botella para el almacenamiento de líquidos no carbonatados, una película para envolver alimentos, un contenedor para eliminar basura, un implemento para manejo de alimentos, 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 productos electrónicos, una pieza interna o externa de muebles, una cortina, tapicería, tela, película, caja, lámina, bandeja, tubería, conducto de agua, ropa, dispositivo médico, anticonceptivo, equipo de campamento, empaque para productos farmacéuticos, materiales aislantes, material celulósico moldeado y combinaciones de los mismos. En un aspecto relacionado, el producto resultante es biodegradable y/o compostable.

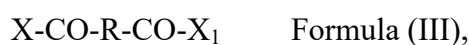
En realizaciones, se describe un material a base de celulosa incluyendo celulosa microfibrilada (MFC) que contiene pulpa o un revestimiento de MFC y un éster de ácido graso sacárido. En un aspecto relacionado, el material puede contener un compuesto que incluye alcohol polivinílico (PvOH), ácido poliláctico (PLA), arcilla, talco, glioxilo, prolaminas y combinaciones de los mismos.

En un aspecto relacionado, el material es papel o película. En un aspecto relacionado, el material es hidrófobo. En un aspecto relacionado adicional, el material es hidrófobo y lipófobo, y donde el material exhibe un valor de prueba KIT de grasa 3M de entre 3 y 12.

En las realizaciones, se describe una formulación de emulsión que contiene un éster de ácido graso sacárido y un segundo componente que incluye agua, tampones, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de leche, gelatinas, prolaminas, aislados de proteína de soja, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carrageninas, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono-, di-glicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos, donde el éster de ácido graso sacárido contiene al menos un sacárido y al menos un grupo alifático que comprende 8 a 30 carbonos.

En un aspecto, el éster de sacárido es un mono, di, tri-, tetra, penta, hexa-, hepta, octaéster o una mezcla de los mismos.

En un aspecto relacionado, se describe una composición portadora que contiene la emulsión y un agente incluyendo agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, compuestos aromáticos (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilcetena (AKD), alabastro, ácido alcanoico, alúmina, pegamentos, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de cloro, arcillas, dolomita, acetato de pentacetato de dietilentriamina, EDTA, enzimas, ácido sulfurico de formamida, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, leche de cal, leche de magnesia, alcohol polivinílico (PvOH), colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato de sodio, ceniza de soda, titanina, surfactantes, almidones, almidones modificados, resinas de hidrocarburos, polímeros, ceras, SFAEs, polisacáridos, proteínas y sus combinaciones. En un aspecto relacionado adicional, el agente es un derivado de ácido alcanoico que tiene la fórmula (II) o (III):



Donde R es un radical de hidrocarburo alifático de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica que tiene desde 6 a 50 átomos de carbono, y donde X y X₁ son independientemente Cl, Br, R-CO-O-R, o O(CO)OR. En un aspecto relacionado, cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III), X o X₁ es el mismo o es diferente.

En realizaciones, se revela un material esponjoso que incluye un éster de ácido graso sacárido y pulpa de celulosa.

En realizaciones, se revela un método para hacer un material esponjoso incluyendo mezclar un éster de ácido graso sacárido, pulpa de celulosa y agua, agitando hasta que sea homogéneo; drenar el agua de la mezcla para hacer una estera de fibra; y secar la estera de fibra con calor aplicado. En un aspecto relacionado, las fibras resultantes pueden estar reticuladas.

En realizaciones, se revela un método para producir un material a base de celulosa revestida con éster de ácido graso de sacárido, incluyendo mezclar un éster de ácido graso de sacárido (SFAE), alcohol polivinílico y, opcionalmente, un agente de reticulación, donde los ácidos grasos están saturados o una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados; calentar la mezcla; y recubrir la mezcla calentada sobre la superficie de un material sólido a base de celulosa, donde el material revestido resultante es hidrófobo. En un aspecto relacionado, el material revestido es hidrófobo y/o lipófobo.

En un aspecto, el SFAE es un éster mono, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-

sustituido. En un aspecto relacionado, el sacárido es un disacárido que incluye rafinosa, maltodextrosa, galactosa, sacarosa, una combinación que comprende glucosa, una combinación que comprende fructosa, una combinación que comprende maltosa, lactosa, una combinación que comprende manosa, una combinación que comprende eritrosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de las mismas. En un aspecto relacionado adicional, el disacárido es sacarosa.

En un aspecto, el agente de reticulación es un dialdehído. En un aspecto relacionado, el dialdehído es glioxal. En un aspecto relacionado adicional, se describe un material a base de celulosa producido por el método anterior.

En realizaciones, se revela una composición de encolado incluyendo un éster de ácido graso sacárido, PvOH y, opcionalmente, un agente de reticulación. En un aspecto relacionado, el éster de ácido graso sacárido es un éster de ácido graso de sacarosa y el agente de reticulación es un dialdehído. En un aspecto relacionado adicional, el dialdehído es glioxal.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (aumento de 58x).

Figura 2 muestra un SEM del papel de filtro Whatman de porosidad media sin tratar (aumento de 1070x).

Figura 3 muestra una comparación lado por lado de SEM de papel fabricado a partir de pulpa reciclada antes (izquierda) y después del revestimiento (derecha) con celulosa microfibrilada (MFC) (aumento de 27x).

Figura 4 muestra una comparación lado por lado de SEM de papel fabricado a partir de pulpa reciclada antes (izquierda) y después del revestimiento (derecha) con MFC (aumento de 98x).

Figura 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 de la Invención

Antes de describir la presente composición, métodos y metodologías, se debe entender que esta invención no está limitada a composiciones, métodos y condiciones experimentales particulares descritas, ya que dichas composiciones, métodos y condiciones pueden variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en este documento tiene el propósito de describir sólo realizaciones particulares, y no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado sólo en las reivindicaciones adjuntas.

Como se usa en esta especificación y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno" y "el" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, las referencias a "un éster de ácido graso sacárido" incluyen uno o más ésteres de ácido graso sacárido, y/o composiciones del tipo descrito en el presente documento que serán evidentes para los expertos en la materia al leer esta descripción, y así sucesivamente.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Cualquier método y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento pueden ser usados en la práctica o el ensayo de la invención, ya que se entenderá que las modificaciones y variaciones están incluidas dentro del espíritu y el alcance de la presente revelación.

Como se usa en este documento, las palabras “aproximadamente”, “sustancialmente” y “significativamente” serán entendidas por un experto en la técnica y variará en cierta medida dependiendo del contexto en el que se usen. Si hay usos del término que no están claros para los expertos en la técnica dado el contexto en el que se utiliza, “aproximadamente” significarán más o menos <10% del término particular y “sustancialmente” y “significativamente” significará más o menos > 10% del término en particular. “Comprendiendo” y “consistiendo esencialmente de” tiene su significado habitual en la técnica.

En realizaciones, la presente revelación muestra que al tratar la superficie de las fibras de celulosa con ésteres de ácido graso de sacárido, la superficie resultante se hace, entre otras cosas, fuertemente hidrófoba, ya que los grupos hidroxilo celulósicos están enmascarados por cadenas orgánicas voluminosas. Estos ésteres de ácidos grasos sacáridos, por ejemplo, una vez eliminados por enzimas bacterianas, se digieren fácilmente como tales. La superficie derivada muestra una gran resistencia al calor, pudiendo soportar temperaturas de hasta 250°C y puede ser más impermeable a los gases que el sustrato base que se encuentra debajo. El material es, por lo tanto, una solución ideal para el problema de derivar la superficie hidrófila de celulosa, en

cualquier realización en la que se puedan emplear materiales de celulosa.

Las ventajas de los productos y métodos como se describen en el presente documento incluyen que la composición de revestimiento está hecha de recursos agrícolas renovables - sacáridos y aceites vegetales; es biodegradable; tiene un bajo perfil de toxicidad y es adecuado para el contacto con alimentos; se puede ajustar para reducir el coeficiente de fricción de la superficie del papel/cartón (es decir, no hace que el papel sea muy resbaladizo para el procesamiento posterior o para el uso final), incluso a niveles altos de resistencia al agua; puede o no puede ser usado con un equipo especial de emulsificación o agentes emulsionantes; y es compatible con los programas tradicionales de reciclaje de papel: es decir, no presenta un impacto adverso en las operaciones de reciclaje, como lo hacen los papeles de polietileno, ácido poliláctico o recubiertos con cera.

Como se usa en este documento, “de base biológica” significa un material creado intencionalmente a partir de sustancias derivadas de organismos vivos (o vivientes). En un aspecto relacionado, el material que contiene al menos aproximadamente el 50% de dichas sustancias se considera de base biológica.

Como se usa en este documento, “unir”, incluyendo las variaciones gramaticales de los mismos, significa cohesionar o hacer que se cohesionen esencialmente como una masa única.

Como se usa en este documento, “celulósicos” significa materiales naturales, sintéticos o semi-sintéticos que pueden ser moldeados o extruidos en objetos (por ejemplo, bolsas, láminas) o películas o filamentos, que pueden ser usados para hacer tales objetos o películas o filamentos, que es estructural y funcionalmente similar a la celulosa, por ejemplo, revestimientos y adhesivos (por ejemplo, carboximetilcelulosa). En otro ejemplo, la celulosa, un carbohidrato complejo $(C_6H_{10}O_5)_n$ que está compuesto de unidades de glucosa, que forma el constituyente principal de la pared celular en la mayoría de las plantas, es celulósica.

Como se usa en este documento, “peso de revestimiento” es el peso de un material (húmedo o seco) aplicado a un sustrato. Se expresa en libras por resma especificada o gramos por metro cuadrado.

Como se usa en este documento, “compostable” significa que estos productos sólidos son biodegradables en el suelo.

Como se usa en este documento, “absorción de bordes” significa la absorción de agua en una estructura de papel en el límite exterior de dicha estructura por uno o más mecanismos

incluyendo, pero no limitado a, la penetración capilar en los poros entre las fibras, la difusión a través de las fibras y enlaces, y difusión superficial sobre las fibras. En un aspecto relacionado, el revestimiento que contiene éster de ácido graso sacárido como se describe en este documento evita la absorción de bordes en productos tratados. En un aspecto, existe un problema similar con los pliegues de grasa/aceite que pueden estar presentes en el papel o productos de papel. Dicho "efecto de plegado de grasa" puede ser definido como la absorción de grasa en una estructura de papel que se crea al doblar, presionar o aplastar dicha estructura de papel.

Como se usa en este documento, "efecto", incluyendo las variaciones gramaticales de los mismos, significa impartir una propiedad particular a un material específico.

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

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

Como se usa en este documento, "resistencia a los lípidos" o "lipofobicidad" significa la propiedad de ser repelente a los lípidos, que tiende a repeler y no absorber los lípidos, grasas, y similares. En un aspecto relacionado, la resistencia a la grasa se puede medir mediante una prueba del "KIT 3M" o una prueba del kit TAPPI T559.

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 está limitado a papel, láminas de papel, cartón, pulpa de papel, una caja de cartón para el almacenamiento de alimentos, papel de pergamino, cartón para pasteles, papel de carnicero, papel suelto/forro, bolsa para el almacenamiento de alimentos, bolsa de compras, una bolsa de envío, papel para panceta, material aislante, bolsas de té, contenedores de café o té, una bolsa de compost, utensilios para comer, un contenedor 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 para eliminar basura, implemento para el manejo de alimentos, una fibra de tela (por ejemplo, algodón o mezclas de algodón), un implemento de almacenamiento y transporte de agua, bebidas alcohólicas y no alcohólicas, una cubierta exterior o pantalla para productos electrónicos, una pieza de mueble interna o externa,

una cortina y tapicería.

Como se usa en este documento, “papel de liberación” significa una lámina de papel usada para evitar que una superficie pegajosa se adhiera prematuramente a un adhesivo o una masilla. En un aspecto, los revestimientos como se describen en este documento pueden ser usados para reemplazar o reducir el uso de silicio u otros revestimientos para producir un material que tiene una baja energía superficial. La determinación de la energía de la superficie puede ser lograda fácilmente midiendo el ángulo de contacto (por ejemplo, el tensiómetro óptico y/o la cámara de alta presión; Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido) o mediante el uso de plumas o tintas de prueba de energía de la superficie (véase, por ejemplo, Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).

Como se usa en este documento, “liberable” con referencia al SFAE significa que el revestimiento de SFAE, una vez aplicado, puede ser eliminado del material a base de celulosa (por ejemplo, removible mediante la manipulación de propiedades físicas). Como se usa en este documento, “no liberable” con referencia a la SFAE significa que el revestimiento de SFAE, una vez aplicado, se une sustancialmente de manera irreversible al material a base de celulosa (por ejemplo, se puede quitar por medios químicos).

Como se usa en este documento, “esponjoso” significa un material sólido, aireado, que tiene la apariencia de algodón crudo o espuma de poliestireno. En realizaciones, el material esponjoso puede estar hecho de nanocristales de fibras de nanocelulosa (por ejemplo, MFC) y/o filamentos de celulosa y ésteres de ácido graso sacárido, donde las fibras o filamentos o cristales resultantes son hidrófobos (y dispersables), y pueden ser usados en materiales compuestos (por ejemplo, hormigones, plásticos y similares).

Como se usa en este 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 fibra o papel de desecho. En un aspecto relacionado, cuando las fibras de celulosa son tratadas mediante los métodos descritos en este documento, las propias fibras de celulosa contienen ésteres de ácidos grasos de sacáridos unidos como entidades aisladas, y donde las fibras de celulosa unidas tienen propiedades separadas y distintas de las fibras libres (por ejemplo, pulpa) o la fibra de celulosa o la nanocelulosa o el material unido a un éster de ácido graso de sacárido microfibrilado no formaría enlaces de hidrógeno entre las fibras tan fácilmente como las fibras no unidas).

Como se usa en este documento, “repulpable” significa hacer un producto de papel o cartón adecuado para triturar en una masa suave y sin forma para ser reutilizada en la producción

de papel o cartón.

Como se usa en este documento, “sintonizable”, incluyendo variaciones gramaticales de los mismos, significa ajustar o adaptar un proceso para lograr un resultado particular.

Como se usa en este documento, “ángulo de contacto con el agua” significa el ángulo medido a través de un líquido, donde una interfaz líquido/vapor se encuentra con una superficie sólida. Cuantifica la humectabilidad de la superficie sólida por el líquido. El ángulo de contacto es un reflejo de la intensidad con la que las moléculas líquidas y sólidas interactúan entre sí, en relación con la intensidad con la que cada una interactúa con su propia clase. En muchas superficies altamente hidrófilas, las gotas de agua exhibirán ángulos de contacto de 0° a 30°. En general, si el ángulo de contacto del agua es mayor que 90°, la superficie sólida es considerada hidrófoba. El ángulo de contacto con el agua puede ser obtenido fácilmente utilizando un tensiómetro óptico (véase, por ejemplo, Dyne Testing, Staffordshire, Reino Unido).

Como se usa en este documento, “permeabilidad al vapor de agua” significa la capacidad de absorción o la capacidad de un textil para transferir humedad. Hay al menos dos métodos de medición diferentes. Uno, el ensayo 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 transpiración al aire exterior. Las mediciones determinan cuántos gramos de humedad (vapor de agua) pasan a través de un metro cuadrado de tela en 24 horas (cuanto más alto es el nivel, mayor es la transpiración).

En un aspecto, la prueba de tamaño TAPPI T 530 Hércules (es decir, prueba de tamaño para papel por resistencia de tinta) puede ser usada para determinar la resistencia al agua. La resistencia de la tinta según el método de Hércules se clasifica mejor como una prueba de medición directa para el grado de penetración. Otros lo clasifican como una prueba de tasa de penetración. No hay una mejor prueba para “medir el tamaño”. La selección de la prueba depende del uso final y las necesidades de control del molino. Este método es especialmente adecuado para su uso como prueba de tamaño de control de molino para detectar con precisión los cambios en el nivel de tamaño. Ofrece la sensibilidad de la prueba de flotación de tinta al tiempo que proporciona resultados reproducibles, tiempos de prueba más cortos y determinación automática de punto final.

El tamaño, medido por la resistencia a la penetración o absorción en papel de líquidos acuosos, es una característica importante de muchos papeles. Típico de estos son bolsas, cartones, papel de carnicero, escritura y algunos grados de impresión.

Este método puede ser usado para monitorear 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, no necesariamente se correlacionará lo suficiente como para ser aplicable a todos los requisitos de uso final. Este método mide el tamaño por tasa de penetración. Otros métodos miden el tamaño por contacto superficial, penetración superficial o absorción. Las pruebas de tamaño son seleccionadas de acuerdo con la capacidad de simular los medios de contacto o absorción del agua en el uso final. Este método también puede ser usado para optimizar el tamaño de los costos de uso de químicos.

Como se usa en este documento, “permeabilidad al oxígeno” significa el grado en que un polímero permite el paso de un gas o fluido. La permeabilidad al oxígeno (Dk) 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 (Dk) generalmente se encuentran dentro del rango $10\text{--}150 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2\text{ml O}_2\text{)/(s ml mmHg)}$. Se ha demostrado una relación semi-logarítmica 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 mediante el uso de la unidad SI hectopascal (hPa) para la presión. Por lo tanto, $Dk = 10\text{--}11 \text{ (cm}^2 \text{ ml O}_2\text{)/(s ml hPa)}$. La unidad Barrer puede ser convertida a unidad hPa multiplicándola por la constante 0.75.

Como se usa en este documento, “biodegradable”, incluyendo las variaciones gramaticales de los mismos, significa que pueden ser descompuestos especialmente en productos inocuos por la acción de los seres vivos (por ejemplo, por microorganismos).

Como se usa en este documento, “reciclable”, incluyendo las variaciones gramaticales de los mismos, significa un material que es tratable o que puede ser procesado (con artículos usados y/o de desecho) para hacer que dicho material sea adecuado para su reutilización.

Como se usa en este documento, “Segundo de Gurley” o “número de Gurley” es una unidad que describe el número de segundos requeridos para que 100 centímetros cúbicos (decilitros) de aire pasen a través de 1.0 pulgada cuadrada de un material dado a un diferencial de presión 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 sostenido verticalmente que mide la fuerza requerida para desviar dicho material en una cantidad determinada (1

miligramo de fuerza). Dichos valores pueden ser medidos en un dispositivo Gurley Precision Instruments (Troy, Nueva York).

HLB - El balance hidrófilo-lipófilo de un surfactante es una medida del grado en el cual es hidrófilo o lipófilo, determinado mediante el cálculo de valores para las diferentes regiones de la molécula.

El método de Griffin para los surfactantes no iónicos como se describe en 1954 funciona de la siguiente manera:

$$HLB = 20 * M_h / M$$

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

El valor de HLB puede ser usado para predecir las propiedades del agente surfactante de una molécula:

- <10: Liposoluble (insoluble en agua)
- > 10: soluble en agua (insoluble en lípidos)
- 1.5 a 3: agente antiespumante
- 3 a 6: emulsionante A/A (agua en aceite)
- 7 a 9: humectante y agente de propagación
- 13 a 15: detergente
- 12 a 16: emulsionante A/A (aceite en agua)
- 15 a 18: solubilizante o hidrótrofo.

En algunas realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácido graso de sacárido (o la composición que comprende dicho éster) tal como se describe en este documento pueden estar en el intervalo inferior. En otras realizaciones, los valores de HLB para los ésteres de ácido graso de sacárido (o la composición que comprende dicho éster) tal como se describe en este documento pueden estar en el rango medio a superior.

Como se usa en este documento, "SEFOSE®" denota un éster de ácido graso de sacarosa hecho de aceite de soya (soya) que está disponible comercialmente en Procter & Gamble Chemicals (Cincinnati, OH) con el nombre comercial SEFOSE 1618U (véase polisoyato de

sacarosa a continuación), que contiene uno o más ácidos grasos insaturados. Como se usa en este documento, "OLEAN®" denota un éster de ácido graso de sacarosa que está disponible en Procter & Gamble Chemicals que tiene la fórmula $C_{n+12}H_{2n+22}O_{13}$, donde todos los ácidos grasos están saturados.

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

Como se usa en este documento, "ácidos grasos de semillas oleaginosas" significa ácidos grasos de plantas, incluyendo pero no limitado a semillas de soya, cacahuetes, coles, cebada, canola, semillas de sésamo, semillas de algodón, palmeras, semillas de uva, aceitunas, flores de cártamo, girasoles, copra, maíz, cocos, semillas de lino, avellanas, trigo, arroz, papas, mandioca, legumbres, semillas de camelina, semillas de mostaza y combinaciones de los mismos.

Como se usa en este documento, "resistencia en húmedo" significa la medida de qué tan bien la banda de fibras que mantienen el papel unido pueden resistir una fuerza de ruptura cuando el papel está mojado. La resistencia en húmedo puede ser medida utilizando un dispositivo de resistencia en húmedo Finch de Thwing-Albert Instrument Company (West Berlin, NJ). Donde la resistencia en húmedo se realiza normalmente con aditivos de resistencia en húmedo como kimeno, resinas glioxiladas catiónicas, resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliamina-epiclorhidrina, incluyendo las resinas epóxicas. En realizaciones, el material a base de celulosa revestido con SFAE, como se describe en este documento, efectúa dicha resistencia en húmedo en ausencia de dichos aditivos.

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

En las realizaciones, un proceso como se describe en este documento incluye la unión de un éster de ácido graso sacárido a una superficie celulósica o el contacto de una superficie celulósica con una emulsión conteniendo dicho éster graso sacárido como un portador para un agente de revestimiento que se puede unir a una superficie celulósica, donde dicho proceso comprende contactar un material a base de celulosa con el éster de ácido graso sacárido, emulsión o ambos y exponer el material a base de celulosa contactada al calor, radiación, un catalizador o una combinación de los mismos durante un tiempo suficiente para unir el éster de ácido graso sacárido o agente de revestimiento al material a base de celulosa. En un aspecto relacionado, dicha radiación puede incluir, pero no está limitado a UV, IR, luz visible o una combinación de los mismos. En otro aspecto relacionado, la reacción puede ser llevada a cabo a

temperatura ambiente (es decir, 25°C) a aproximadamente 150°C, aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, o aproximadamente 60°C a aproximadamente 80°C.

Además, la reacción de unión entre la SFAE y el material celulósico puede ser llevado a cabo con un éster de ácido graso sacárido sustancialmente puro o dicho éster de ácido graso sacárido puede formar parte de una emulsión. En un aspecto, la emulsión de éster de ácido graso sacárido puede contener una mezcla de mono, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- u octaéster. En otro aspecto, la emulsión puede contener proteínas, polisacáridos y lípidos, incluyendo, pero no limitado a, proteínas de la leche (por ejemplo, caseína, proteína de suero y similares), gluten de trigo, gelatinas, prolaminas (por ejemplo, maíz zeína), aislados de proteínas de soya, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carrageninas, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos.

En realizaciones, los ésteres o emulsiones de ácidos grasos sacáridos se pueden mezclar con derivados epoxi de dichos ésteres (véase, por ejemplo, Patente de Estados Unidos N° 9.096.773, incorporada aquí como referencia en su totalidad), donde dichos derivados epóxicos pueden funcionar, por ejemplo, como adhesivos.

En las realizaciones, el material celulósico puede ser hecho lipófilo mediante la adición de alcohol polivinílico (PvOH) y/o prolaminas. En un aspecto, las prolaminas incluyen zein, gliadina, hordeína, secalina, katinin y avenina. En un aspecto relacionado, la prolamina es la zeína.

En las realizaciones, no se requieren catalizadores ni portadores orgánicos (por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles) para llevar a cabo la reacción de unión, incluyendo que no se contempla la acumulación de material utilizando el método descrito. En un aspecto relacionado, el tiempo de reacción es sustancialmente instantáneo (es decir, menos de 1 segundo). Además, el material resultante presenta un bajo bloqueo.

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

Si bien no está ligado a la teoría, la interacción entre el éster de ácido graso sacárido y el material a base de celulosa puede ser por interacción iónica, hidrófoba, de van der Waals, o

enlace covalente, o una combinación de los mismos. En un aspecto relacionado, la unión del éster de ácido graso sacárido al material a base de celulosa es sustancialmente irreversible (por ejemplo, usando un SFAE que comprende una combinación de ácidos grasos saturados e insaturados).

Además, a una concentración suficiente, la unión del éster de ácido graso sacárido solo es suficiente para que el material a base de celulosa sea hidrófobo: es decir, la hidrofobicidad se logra en ausencia de la adición de ceras, colofonias, resinas, dicetenos, gomas lacas, vinil acetatos, PLA, PEI, aceites, otros productos químicos repelentes del agua o combinaciones de los mismos (es decir, hidrófobos secundarios), incluyendo que otras propiedades tales como, entre otras, el fortalecimiento, rigidez y volumen del material a base de celulosa se logran mediante la unión del éster de ácido graso sacárido solo.

Una ventaja de la invención como se describe es que múltiples cadenas de ácidos grasos son reactivas con la celulosa, y con las dos moléculas de sacárido en la estructura, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos de sacarosa como se describe dan lugar a una red de reticulación rígida, lo que lleva a mejoras en la resistencia de las telas fibrosas como papel, cartón, telas no tejidas tendidas en aire y en húmedo, y textiles. Esto normalmente no se encuentra en otros productos químicos de tamaño o tratamiento hidrófobo. Los ésteres de ácido graso sacárido como se describe en este documento también generan/aumentan la resistencia en húmedo, una propiedad ausente cuando se usan muchas otras químicas resistentes al agua.

Otra ventaja es que los ésteres de ácidos grasos sacáridos como se describen ablandan las fibras, aumentando el espacio entre ellas, aumentando así el volumen sin aumentar sustancialmente el peso. Además, las fibras y el material a base de celulosa modificado como se describe en este documento, pueden ser reprocesados. Además, por ejemplo, el agua no se puede "empujar" fácilmente más allá de la barrera de baja energía superficial hacia la lámina.

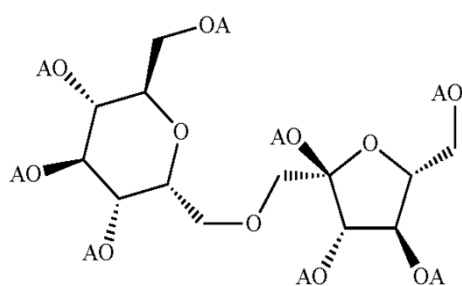
Las SFAE saturadas son normalmente sólidos a temperaturas nominales de procesamiento, mientras que las SFAE insaturadas son normalmente líquidos. Esto permite la formación de dispersiones uniformes y estables de SFAE saturadas en revestimientos acuosos sin interacciones significativas o incompatibilidades con otros componentes del revestimiento, que son normalmente hidrófilos. Además, esta dispersión permite que se preparen altas concentraciones de SFAE saturada sin afectar negativamente la reología del revestimiento, la aplicación uniforme del revestimiento o las características de rendimiento del revestimiento. La superficie de revestimiento se volverá hidrófoba cuando las partículas de SFAE saturadas se fundan y diseminen al calentar, secar y consolidar la capa de revestimiento. En las realizaciones,

se describe un método para producir estructuras fibrosas y voluminosas que retienen su resistencia incluso cuando son expuestas al agua. Generalmente, las suspensiones fibrosas que se secan forman estructuras densas que se descomponen fácilmente con la exposición al agua. Los productos de fibra moldeada fabricados utilizando el método descrito pueden incluir platos de papel, soportes para bebidas (por ejemplo, tazas), tapas, bandejas para alimentos y envases que serían ligeros, fuertes y resistentes a la exposición al agua y otros líquidos.

En las realizaciones, los ésteres de ácido graso sacárido son mezclados con alcohol polivinílico (PvOH) para producir agentes de encolado para revestimientos resistentes al agua. Como se describe en el presente documento, se ha demostrado una relación sinérgica entre los ésteres de ácidos grasos sacáridos y PvOH. Si bien se sabe en la técnica que el PvOH es en sí mismo un buen formador de película, y que forma fuertes enlaces de hidrógeno con la celulosa, no es muy resistente al agua, especialmente al agua caliente. En un aspecto, el uso de PvOH ayuda a emulsionar los ésteres de ácidos grasos sacáridos en un revestimiento acuoso. En un aspecto, el PvOH proporciona una rica fuente de grupos OH para que los ésteres de ácidos grasos sacáridos sean reticulados a lo largo de las fibras, lo cual aumenta la resistencia del papel, por ejemplo, particularmente la resistencia en húmedo y la resistencia al agua más allá de lo que es posible con el PvOH solo. Para los ésteres de ácidos grasos sacáridos saturados con hidroxilos libres en el sacárido, también se puede usar un agente de reticulación como un dialdehído (por ejemplo, glioxal, glutaraldehído y similares).

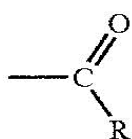
En las realizaciones, los ésteres de ácidos grasos sacáridos comprenden o consisten esencialmente en ésteres de sacarosa de ácidos grasos. Muchos métodos son conocidos y están disponibles para fabricar o proporcionar de otro modo los ésteres de ácido graso sacárido de la presente invención, y se cree que todos estos métodos están disponibles para su uso dentro del amplio alcance de la presente invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, se puede preferir que los ésteres de ácidos grasos sean sintetizados esterificando un sacárido con uno o más restos de ácidos grasos obtenidos de semillas oleaginosas incluyendo, pero no limitado a, aceite de soya, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de cacahuete y mezclas de los mismos.

En realizaciones, los ésteres de ácido graso sacárido comprenden un resto sacárido, incluyendo pero no limitado a un resto de sacarosa, que ha sido sustituido con un resto de éster en uno o más de sus hidrógenos hidroxílicos. En un aspecto relacionado, los ésteres disacáridos tienen la estructura de Fórmula I.



Formula I

donde “A” es hidrógeno o de Estructura I a continuación:



Estructura I

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

Los grupos “R” adecuados incluyen cualquier forma de resto alifático, incluyendo aquellos que contienen uno o más sustituyentes, que pueden aparecer en cualquier carbono en el resto. También se incluyen restos alifáticos que incluyen grupos funcionales dentro del resto, por ejemplo, un éter, éster, tio, amino, fosfo o similares. También se incluyen restos alifáticos de oligómeros y polímeros, por ejemplo restos de sorbitán, polisorbitan y polialcohol. Los ejemplos de grupos funcionales que se pueden anexar al resto alifático (o aromático) que comprende el grupo “R” incluyen, pero no están limitados a, grupos funcionales halógenos, alcoxi, hidroxí, amino, éter y éster. En un aspecto, dichos restos pueden tener funcionalidades de reticulación. En otro aspecto, la SFAE puede ser reticulada a una superficie (por ejemplo, partículas de arcilla/pigmento activadas). En otro aspecto, los dobles enlaces presentes en la SFAE pueden ser usados para facilitar las reacciones en otras superficies.

Disacáridos adecuados incluyen la rafinosa, maltodextrosa, galactosa, sacarosa, combinaciones de glucosa, combinaciones de fructosa, maltosa, lactosa, combinaciones de manosa, isomaltosa, isomaltosa, isomaltulosa, trehalosa, trehalulosa, celulosa, celobiosa, laminaribiosa, quitobiosa y combinaciones de los mismos.

En las realizaciones, el sustrato para la adición de ácidos grasos puede incluir almidones, hemicelulosas, ligninas o combinaciones de los mismos.

En las realizaciones, una composición comprende un éster de ácido graso de almidón, donde el almidón puede ser derivado de cualquier fuente adecuada como almidón de maíz, almidón ceroso, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de sagú, almidón de tapioca, almidón de sorgo, almidón de patata dulce y mezclas de los mismos.

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

La modificación química incluye cualquier tratamiento de un almidón con un producto químico que da como resultado un almidón modificado (por ejemplo, material de plástarca). Dentro de la modificación química se incluyen, pero no se limita a la despolimerización de un almidón, la oxidación de un almidón, la reducción de un almidón, la eterificación de un almidón, la esterificación de un almidón, la nitrificación de un almidón, la deshidratación de un almidón, la hidrofobización de un almidón, y similares. Los almidones modificados químicamente también pueden ser preparados utilizando una combinación de cualquiera de los tratamientos químicos. Los ejemplos de almidones modificados químicamente incluyen la reacción de anhídrido alquenilsuccínico, particularmente anhídrido octenil succínico, con almidón para producir un almidón esterificado hidrófobo; la reacción del cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio con almidón para producir un almidón catiónico; la reacción del óxido de etileno con almidón para producir almidón hidroxietil; 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; desengrasar un almidón con un disolvente como metanol, etanol, propanol, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, y similares, para producir un almidón desgrasado.

Los almidones modificados físicamente son cualquier almidón que es tratado físicamente de cualquier manera para proporcionar almidones modificados físicamente. Dentro de la modificación física se incluyen, pero no está limitado al tratamiento térmico del almidón en

presencia de agua, tratamiento térmico del almidón en ausencia de agua, la fractura del gránulo de almidón por cualquier medio mecánico, tratamiento a presión del almidón para fundir los gránulos de almidón y similares. Los almidones modificados físicamente también pueden ser preparados utilizando una combinación de cualquiera de los tratamientos físicos. Los ejemplos de almidones modificados físicamente incluyen el tratamiento térmico del almidón en un ambiente acuoso para hacer que los gránulos de almidón se hinchen sin la ruptura de los gránulos; el tratamiento térmico de los gránulos de almidón anhidro para provocar el reordenamiento del polímero; fragmentación de los gránulos de almidón por desintegración mecánica; y el tratamiento a presión de los gránulos de almidón por medio de un extrusor para provocar la fusión de los gránulos de almidón.

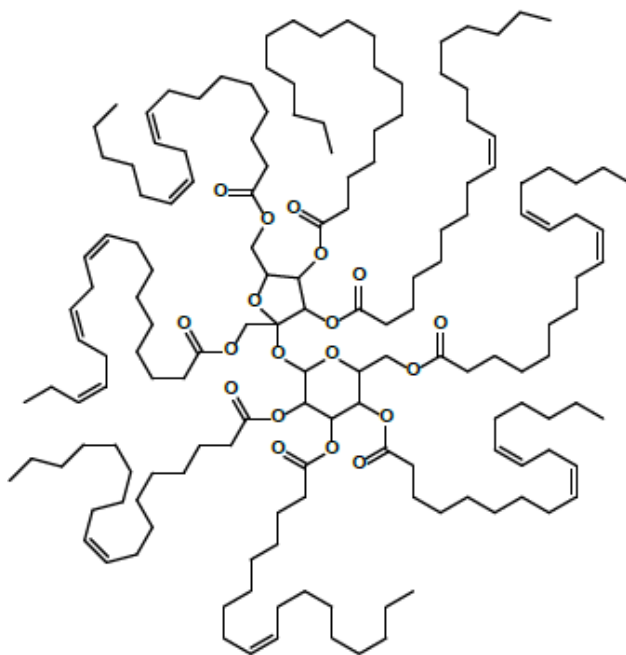
Los almidones modificados enzimáticamente son cualquier almidón tratado enzimáticamente de cualquier manera para proporcionar almidones modificados enzimáticamente. Dentro de la modificación enzimática se incluyen, pero no está limitado a la reacción de una alfa-amilasa con almidón, la reacción de una proteasa con almidón, la reacción de una lipasa con almidón, la reacción de una fosforilasa con almidón, la reacción de una oxidasa con almidón, y similares. Los almidones modificados enzimáticamente pueden ser preparados utilizando una combinación de cualquiera de los tratamientos enzimáticos. Los ejemplos de modificación enzimática del almidón incluyen la reacción de la enzima alfa-amilasa con el almidón para producir un almidón despolimerizado; la reacción de la enzima desramificadora de alfa amilasa con almidón para producir un almidón sin ramificar; la reacción de una enzima proteasa con almidón para producir un almidón con contenido reducido de proteína; la reacción de una enzima lipasa con almidón para producir un almidón con contenido reducido de lípidos; la reacción de una enzima fosforilasa con almidón para producir un almidón fosfatado modificado con enzima; y la reacción de una enzima oxidasa con almidón para producir un enzima de almidón oxidado.

Los ésteres de ácidos grasos disacáridos pueden ser ésteres de ácidos grasos de sacarosa de acuerdo con la Fórmula I donde los grupos “R” son alifáticos y son lineales o ramificados, saturados o insaturados y tienen entre aproximadamente 8 y aproximadamente 40 átomos de carbono.

Como se usa en este documento, los términos “ésteres de ácido graso sacárido” y “éster de ácido graso 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 sacárido puede ser un material sustancialmente puro, es decir, puede comprender un compuesto que tenga un número dado de grupos “A” sustituidos por una sola especie del

resto de Estructura I (es decir, todos los grupos “R” son iguales y todos los restos de sacarosa están sustituidos en igual grado). También incluye una composición que comprende una mezcla de dos o más compuestos de éster de ácido graso sacárido, que difieren en sus grados de sustitución, pero donde todos los sustituyentes tienen la misma estructura de grupo “R”. También incluye composiciones que son una mezcla de compuestos que tienen diferentes grados de sustitución del grupo “A”, y donde los grupos sustituyentes del grupo “R” son seleccionados independientemente de dos o más grupos “R” de la Estructura I. En un aspecto relacionado, los grupos “R” pueden ser iguales o diferentes, incluyendo que dichos ésteres de ácidos grasos sacáridos en una composición pueden ser iguales o diferentes (es decir, una mezcla de diferentes ésteres de ácidos grasos sacáridos).

Para las composiciones de la presente invención, la composición puede estar compuesta de compuestos de éster de ácido graso sacárido que tienen un alto grado de sustitución. En realizaciones, el éster de ácido graso sacárido es una sacarosa polisoyato.



Una Sacarosa Polisoyato (SEFOSE® 1618U)

Los ésteres de ácidos grasos de sacáridos pueden ser preparados mediante esterificación con ácidos grasos sustancialmente puros mediante procesos conocidos de esterificación. También pueden ser preparados por trans-esterificación utilizando sacáridos y ésteres de ácidos grasos en forma de glicéridos de ácidos grasos derivados, por ejemplo, de fuentes naturales, por ejemplo, aquellos que se encuentran en el aceite extraído de semillas de aceite, por ejemplo, aceite de soya. Las reacciones de trans-esterificación que proporcionan ésteres de ácidos grasos y sacarosa utilizando glicéridos de ácidos grasos se describen, por ejemplo, en las Patentes EE.UU.

Nº 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 WO1992004361 A1, incorporada aquí como referencia en su totalidad.

Además de fabricar ésteres de sacarosa hidrófobos mediante trans-esterificación, se pueden lograr propiedades hidrófobas similares en artículos fibrosos celulósicos haciendo reaccionar directamente cloruros de ácido con polioles que contienen estructuras anulares análogas a la sacarosa.

Como se mencionó anteriormente, los ésteres de ácidos grasos de sacarosa pueden ser preparados mediante trans-esterificación de sacarosa a partir de materias primas de éster metílico que han sido preparadas a partir de glicéridos derivados de fuentes naturales (véase, por ejemplo, 6.995.232, incorporada aquí como 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 sacarosa contiene un intervalo de ésteres metílicos de ácidos grasos saturados e insaturados que tienen restos de ácidos grasos que contienen entre 12 y 40 átomos de carbono. Esto se reflejará en el producto ésteres de ácidos grasos de sacarosa obtenidos de tal fuente, ya que los restos de sacarosa que comprenden el producto contendrán una mezcla de sustituyentes de restos éster, en donde, con referencia a la Estructura I anterior, los grupos "R" serán una mezcla que tiene entre 12 y 26 átomos de carbono con una relación que refleja la materia prima utilizada para preparar el éster de sacarosa. Además, para ilustrar este punto, los ésteres de sacarosa derivados del aceite de soya serán una mezcla de especies, con estructuras de grupo "R" que reflejan que el aceite de soya comprende 26% por peso de triglicéridos de ácido oleico ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{]}_7\text{-CH=CH-}[\text{CH}_2\text{]}_7\text{-C(O)OH}$), 49% por peso de triglicéridos de ácido linoleico ($\text{H}_3\text{C-}[\text{CH}_2\text{]}_3\text{-}[\text{-CH}_2\text{-CH=CH}]_2\text{-}[\text{-CH}_2\text{-}]_7\text{-C(O)OH}$), 11 % por peso de triglicéridos de ácido linolénico ($\text{H}_3\text{C-}[\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}]_3\text{-}[\text{-CH}_2\text{-}]_7\text{-C(O)OH}$), y 14% por peso de triglicéridos de varios ácidos grasos saturados, como se describe en la Séptima Edición del Índice Merck, incorporado aquí como referencia. Todos estos restos de ácidos grasos están representados en los grupos "R" de los sustituyentes en el producto éster de ácido graso de sacarosa. En consecuencia, cuando se hace referencia a un éster de ácido graso de sacarosa en este documento como el producto de una reacción que emplea una materia prima de ácido graso derivado de una fuente natural, por ejemplo, soyato de sacarosa, el término pretende incluir todos los diversos constituyentes que se encuentran típicamente como consecuencia de la fuente a partir de la cual se prepara el éster de ácido graso de sacarosa. En un aspecto relacionado, los ésteres de ácido graso sacárido como se describe 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.

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

En realizaciones, el éster de ácido graso sacárido puede estar presente en diferentes concentraciones para lograr la hidrofobicidad dependiendo de la forma del material a base de celulosa. En un aspecto, cuando un éster de ácido graso sacárido (SFAE) se une como un revestimiento sobre el material a base de celulosa, el SFAE está presente en un peso de revestimiento de al menos aproximadamente 0.1 g/m² a aproximadamente 1.0 g/m², aproximadamente 1.0 g/m² en una superficie del material a base de celulosa. En un aspecto relacionado, puede estar presente desde aproximadamente 3 g/m² a aproximadamente 4 g/m², aproximadamente 4 g/m² a aproximadamente 5 g/m², aproximadamente 5 g/m² a aproximadamente 10 g/m², aproximadamente 10 g/m² a aproximadamente 20 g/m². En otro aspecto, cuando el material a base de celulosa es una solución que contiene fibra de celulosa, el SFAE está presente en una concentración de al menos aproximadamente el 0.025% (peso/peso) de la fibra total presente. En un aspecto relacionado, puede estar presente en aproximadamente 0.05% (peso/peso) a aproximadamente 0.1% (peso/peso), aproximadamente 0.1% (peso/peso) a aproximadamente 0.5% (peso/peso), aproximadamente 0.5% (peso/peso) a aproximadamente 1.0% (peso/peso), aproximadamente 1.0% (peso/peso) a aproximadamente 2.0% (peso/peso), aproximadamente 2.0% (peso/peso) a aproximadamente 3.0% (peso/peso), entre 3.0% (peso/peso) y 4.0% (peso/peso), entre 4.0% (peso/peso) y 5.0% (peso/peso), entre 5.0% (peso/peso) y 10% (peso/peso), aproximadamente 10% (peso/peso) a aproximadamente 50% (peso/peso) de la fibra total presente. En un aspecto relacionado adicional, la cantidad de SFAE puede ser igual a la cantidad de fibra presente. En algunas realizaciones, la SFAE puede recubrir toda la superficie exterior de un material a base de celulosa (por ejemplo, recubrir una pieza entera de papel o un artículo que contiene celulosa).

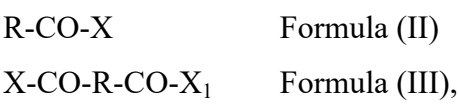
En otras realizaciones, un revestimiento puede comprender entre aproximadamente 0.9% a aproximadamente 1.0%, aproximadamente 1.0% a aproximadamente 5.0%, aproximadamente 5.0 a aproximadamente 10%, aproximadamente 10% a aproximadamente 20%, aproximadamente 20% a aproximadamente 30%, de aproximadamente 40% a aproximadamente 50% de éster de ácido graso sacárido en peso del revestimiento (peso/peso). En un aspecto relacionado, el revestimiento puede contener entre aproximadamente 25% y aproximadamente

35% de éster de ácido graso sacárido en peso del revestimiento (peso/peso).

En las realizaciones, el material a base de celulosa incluye, entre otros, papel, cartón, láminas de papel, pulpa de papel, tazas, cajas, bandejas, tapas, papeles/forros de liberación, bolsas de compost, bolsas para compras, bolsas de envío, papel para panceta, bolsas de té, material aislante, contenedores de café o té, tuberías y conductos de agua, cubiertos desechables de grado alimenticio, platos y botellas, 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 para usar en el cuerpo o en su interior, como anticonceptivos, dispositivos de administración de medicamentos, contenedores para materiales farmacéuticos (por ejemplo, píldoras, tabletas, supositorios, geles, etc.), y similares. Además, la tecnología de revestimiento como se describe puede ser usada en muebles y tapicería, equipos camping al aire libre y similares.

En un aspecto, los revestimientos como se describen en este documento son resistentes al pH en un rango 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.

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):



Donde R es un radical hidrocarburo alifático de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica que tiene de 6 a 50 átomos de carbono, y donde X y X_1 son independientemente Cl, Br, $R-CO-O-$ R u $O(CO)OR$, cuando el derivado de ácido alcanoico comprende la fórmula (III) X o X_1 es el mismo o es diferente, donde el SFAE como se describe en este documento es un portador, y donde el método no requiere una base orgánica, HCl gaseoso, COV o catalizador.

En realizaciones, un derivado de ácido alcanoico se mezcla con un éster de ácido graso sacárido para formar una emulsión, donde la emulsión es usada para tratar el material a base de celulosa.

En realizaciones, el éster de ácido graso de sacárido puede ser un agente emulsionante y

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

En realizaciones, los ácidos grasos sacáridos emulsionantes como se describen en este documento pueden ser usados para transportar revestimientos u otros productos químicos utilizados para la fabricación de papel, incluyendo, pero no limitado a, agalita, ésteres, diésteres, éteres, cetonas, amidas, nitrilos, compuestos aromáticos (por ejemplo, xilenos, toluenos), haluros de ácido, anhídridos, talco, dímero de alquilceteno (AKD), alabastro, ácido alfanico, alumbre, albarina, colas, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de cloro, arcillas, dolomita, pentaacetato de dietilacetamina, EDTA, enzimas, ácido sulfurico de formamidina, goma guar, yeso, cal, bisulfato de magnesio, leche de cal, leche de magnesia, alcohol polivinílico (PvOH), colofonias, jabones de colofonia, satines, jabones/ácidos grasos, bisulfato de sodio, ceniza de sodio, titania, surfactantes, almidones, almidones modificados, resinas hidrocarbonadas, polímeros, ceras, polisacáridos, proteínas y combinaciones de los mismos.

En realizaciones, el material que contiene celulosa generado por los métodos como se describe en este documento exhibe una mayor hidrofobicidad o resistencia al agua con respecto al material que contiene celulosa sin el tratamiento. En un aspecto relacionado, el material que contiene celulosa tratado exhibe una mayor lipofobia o resistencia a la grasa con respecto al material que contiene celulosa sin el tratamiento. En un aspecto relacionado adicional, el material que contiene celulosa tratada puede ser biodegradable, compostable y/o reciclable. En un aspecto, el material que contiene celulosa tratada es hidrófobo (resistente al agua) y lipófobo (resistente a la grasa).

En las realizaciones, el material que contiene celulosa tratada puede tener propiedades mecánicas mejoradas en comparación con el mismo material no tratado. Por ejemplo, las bolsas de papel tratadas por el proceso como se describe en este documento muestran una mayor resistencia a la rotura, número de Gurley, resistencia a la tracción y/o Energía de Carga Máxima. En un aspecto, la resistencia a la explosión se incrementa 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 y 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 más, la deformación por 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 y 1.3 veces. Y 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.

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 de EE.UU. N° 2015/0167243 (incorporada en este documento como referencia en su totalidad), donde MFC o CNF es agregado durante el proceso de formación y el proceso de fabricación de papel y/o es agregado como un revestimiento o una capa secundaria a una capa de formación anterior para disminuir la porosidad de dicho papel de base. En un aspecto relacionado, el papel base se pone en contacto con el éster de ácido graso sacárido como se describe anteriormente. En un aspecto relacionado adicional, el papel de base contactado se pone en contacto adicionalmente con un alcohol polivinílico (PvOH). En realizaciones, el papel de base contactado resultante es sintonizable al agua y resistente a los lípidos. En un aspecto relacionado, el papel de base resultante puede exhibir un valor de Gurley de al menos aproximadamente 10-15 (es decir, resistencia de aire de Gurley (seg/100 cc, ciclo de 20 oz.)), o al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 200 a aproximadamente 350. En un aspecto, el revestimiento de éster de ácido graso sacárido puede ser un laminado para una o más capas o puede proporcionar una o más capas como un laminado o puede reducir la cantidad de 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 sellado térmico o un adhesivo biodegradable y/o compostable.

En realizaciones, los ésteres de ácido graso de sacárido pueden ser formulados como emulsiones, donde el agente emulsionante de elección y la cantidad empleada están dictados por la naturaleza de la composición y la capacidad del agente para facilitar la dispersión del éster de ácido graso de sacárido. En un aspecto, los agentes emulsionantes pueden incluir, pero no están limitados a, agua, tampones, alcohol polivinílico (PvOH), carboximetilcelulosa (CMC), proteínas de la leche, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteínas de soya, almidones, polisacáridos acetilados, alginatos, carragenanos, quitosanos, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras, agar, alginatos, glicerol, gomas, lecitinas, poloxámeros, mono-, di-glicerol, fosfatos monosódicos, monoestearato, propilenglicoles, detergentes, alcohol cetílico y combinaciones de los mismos. En otro aspecto, las relaciones éster de sacárido:agente

emulsionante pueden ser de aproximadamente 0.1:99.9, de aproximadamente 1:99, de aproximadamente 10:90, de aproximadamente 20:80, de aproximadamente 35:65, de aproximadamente 40:60, y desde alrededor de 50:50. Será evidente para un experto en la técnica que las relaciones pueden variar dependiendo de la propiedad o propiedades deseadas para el producto final.

En realizaciones, los ésteres de ácido graso sacárido pueden ser combinados con uno o más componentes de revestimiento para el dimensionamiento interno y de la superficie (solos o en combinación), incluyendo, pero no limitado a, pigmentos (por ejemplo, arcilla, carbonato de calcio, dióxido de titanio, pigmento plástico), aglutinantes (por ejemplo, almidón, proteína de soya, emulsiones de polímeros, PvOH) y aditivos (por ejemplo, glioxal, resinas glioxaladas, sales de circonio, estearato de calcio, oleato de lecitina, emulsión de polietileno, carboximetilcelulosa, polímeros acrílicos, alginatos, poliacrilato gomas, poliacrilatos, 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, incluyendo pero no limitado a la construcción de una estructura porosa fina, proporcionando una superficie de dispersión de la luz, mejorando la receptividad de la tinta, mejorando el brillo, uniendo partículas de pigmento, uniendo revestimientos al papel, refuerzo de la lámina base, rellenar los poros en la estructura del pigmento, reducir la sensibilidad al agua, resistir la selección en mojado en la impresión offset, evitar el rayado de la lámina, mejorar el brillo en supercalandrado, reducir la formación de polvo, ajustar la viscosidad del revestimiento, proporcionar agua, dispersar los pigmentos, mantener la dispersión del revestimiento, evitar el deterioro del revestimiento/color del revestimiento, controlar la formación de espuma, reducción de aire atrapado y revestimiento de cráteres, aumento de blancura y brillo, y control de color y sombra. Será evidente para un experto en la técnica que las combinaciones pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas para el producto final.

En las realizaciones, los métodos que emplean dichos ésteres de ácido graso sacárido pueden ser usados para reducir el costo de las aplicaciones del revestimiento primario/secundario (por ejemplo, capa a base de silicona, capa a base de almidón, capa a base de arcilla, capa de PLA, capa PEI y similares) al proporcionar una capa de material que exhibe una propiedad necesaria (por ejemplo, resistencia al agua, baja energía superficial y similares), reduciendo así la cantidad de capa primaria/secundaria necesaria para lograr esa misma propiedad. En un aspecto, los materiales pueden ser recubiertos sobre una capa de SFAE (por ejemplo, agentes termosellables). En realizaciones, la composición está libre de fluorocarbono y silicona.

En realizaciones, las composiciones aumentan tanto la estabilidad mecánica como la

térmica del producto tratado. En un aspecto, el tratamiento de la superficie es estable a temperaturas entre aproximadamente -100°C y aproximadamente 300°C. En otro aspecto relacionado, la superficie del material a base de celulosa exhibe un ángulo de contacto con el agua de entre aproximadamente 60° y aproximadamente 120°. En otro aspecto relacionado, el tratamiento de superficie es químicamente estable a temperaturas de entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 300°C.

El sustrato que se puede secar antes de la aplicación (por ejemplo, a aproximadamente 80-150°C), puede ser tratado con la composición modificadora por inmersión, por ejemplo, y permitiendo que la superficie sea expuesta a la composición durante menos de 1 segundo. El sustrato puede ser calentado para secar la superficie, después de lo cual el material modificado está listo para su uso. En un aspecto, de acuerdo con el método descrito en este documento, el sustrato puede ser tratado mediante cualquier proceso de revestimiento/dimensionamiento adecuado llevado a cabo normalmente en una fábrica de papel (véase, por ejemplo, Smook, G., *Surface Treatments in Handbook for Pulp & Paper Technologists*, (2016), 4th Ed., Cpt. 18, pp. 293-309, TAPPI Press, Peachtree Corners, GA USA, incorporado en este documento como referencia en su totalidad).

No es necesaria una preparación especial del material en la práctica de esta invención, aunque para algunas aplicaciones, el material puede ser secado antes del tratamiento. En realizaciones, los métodos descritos pueden ser usados en cualquier superficie basada en celulosa, incluyendo, pero no limitado a una película, un contenedor rígido, fibras, pulpa, un tejido o similar. En un aspecto, los ésteres de ácido graso sacárido o los agentes de revestimiento pueden ser aplicados mediante prensa de tamaño convencional (vertical, inclinado, horizontal), prensa de tamaño de rollo de puerta, prensa de tamaño de medición, aplicación de tamaño de calandrado, tamaño de tubo, en la máquina, fuera de la máquina, revestidor de una cara, revestidor de doble cara, de corta duración, revestidor de dos lados simultáneo, revestidor de cuchilla o varilla, revestidor de hueco-grabado, impresión en hueco-grabado, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión láser, super-calandrado y sus combinaciones.

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

En las realizaciones, la cantidad de revestimiento de éster de ácido graso sacárido

aplicada es suficiente para cubrir completamente al menos una superficie de un material que contiene celulosa. Por ejemplo, en realizaciones, el revestimiento de éster de ácido graso sacárido puede ser aplicado a la superficie exterior completa de un contenedor, la superficie interior completa de un contenedor, o una combinación de los mismos, o uno o ambos lados de un papel de base. En otras realizaciones, la superficie superior completa de una película puede ser cubierta con el revestimiento de éster de ácido graso sacárido, o la superficie completa debajo de una película puede ser cubierta con el revestimiento de éster de ácido graso sacárido, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la luz de un dispositivo/instrumento puede ser cubierta con el revestimiento o la superficie exterior del dispositivo/instrumento puede ser cubierta con el revestimiento de éster de ácido graso sacárido, o una combinación de los mismos. En una realización, la cantidad de revestimiento de éster de ácido graso sacárido aplicada es suficiente para cubrir parcialmente al menos una superficie de un material que contiene celulosa. Por ejemplo, sólo las superficies expuestas a la atmósfera ambiente están cubiertas por el revestimiento de éster de ácido graso sacárido, o sólo aquellas superficies que no están expuestas a la atmósfera ambiental están cubiertas por el revestimiento de éster de ácido graso sacárido (por ejemplo, enmascaramiento). Como será evidente para un experto en la técnica, la cantidad de revestimiento de éster de ácido graso sacárido aplicada puede depender del uso del material a cubrir. En un aspecto, una superficie puede ser recubierta con un éster de ácido graso sacárido y la superficie opuesta puede ser recubierta con un agente que incluye, pero no está limitado a, proteínas, gluten de trigo, gelatinas, prolaminas, aislados de proteínas de soya, almidones, almidones modificados, polisacáridos acetilados, alginatos, carrageninas, quitosanas, inulinas, ácidos grasos de cadena larga, ceras y combinaciones de los mismos. En un aspecto relacionado, SFAE puede ser agregada a un suministro, y el material resultante en la banda puede ser provisto con un revestimiento adicional de SFAE.

Cualquier proceso de revestimiento adecuado puede ser usado para administrar cualquiera de los revestimientos y/o emulsiones de éster de ácido graso sacárido aplicado en el curso de la práctica de este aspecto del método. En realizaciones, los procesos de revestimiento de éster de ácido graso sacárido incluyen inmersión, pulverización, pintura, impresión y cualquier combinación de cualquiera de estos procesos, solo o con otros procesos de revestimiento adaptados para practicar los métodos como se describe.

Al aumentar la concentración de éster de ácido graso sacárido, por ejemplo, la composición como se describe en este documento puede reaccionar más extensamente con la celulosa tratada con el resultado neto de que nuevamente se exhiben características repelentes al agua/resistencia a los lípidos. Sin embargo, un mayor peso de la capa no se traduce necesariamente en una mayor resistencia al agua. En un aspecto, varios catalizadores podrían

permitir un “curado” más rápido para ajustar con precisión la cantidad de éster de ácido graso sacárido para cumplir con aplicaciones específicas.

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

Los materiales derivados tienen propiedades físicas alteradas que pueden ser definidas y medidas usando pruebas apropiadas conocidas en la técnica. Para la hidrofobicidad, el protocolo analítico puede incluir, pero no está limitado a, la medición del ángulo de contacto y la captación de humedad. Otras propiedades incluyen, rigidez, WVTR, porosidad, resistencia a la tracción, falta de degradación del sustrato, propiedades de rotura y desgarro. Un protocolo estandarizado específico a seguir es definido por la American Society for Testing and Materials (protocolo ASTM D7334-08).

La permeabilidad de una superficie a diversos gases, como vapor de agua y oxígeno, también puede ser alterada mediante el proceso de revestimiento del éster de ácido graso con sacáridos a medida que aumenta la función de barrera del material. La unidad estándar que mide la permeabilidad es el Barrer y los protocolos para medir estos parámetros también están disponibles en el dominio público (ASTM std F2476-05 para vapor de agua y ASTM std F2622-8 para oxígeno).

En las realizaciones, los materiales tratados de acuerdo con el procedimiento actualmente revelado muestran una biodegradabilidad completa según se mide por la degradación en el medio ambiente bajo ataque de microorganismos.

Varios métodos están disponibles para definir y probar la biodegradabilidad, incluyendo el método del matraz de agitación (ASTM E1279 - 89 (2008)) y la prueba de Zahn-Wellens (OECD TG 302 B).

Varios métodos están disponibles para definir y probar la compostabilidad incluyendo, pero no limitado a, ASTM D6400.

Los materiales adecuados para el tratamiento mediante el proceso de esta invención incluyen diversas formas de celulosa, tales como fibras de algodón, fibras vegetales tales como lino, fibras de madera, celulosa regenerada (rayón y celofán), celulosa parcialmente alquilada

(ésteres de celulosa), celulosa parcialmente esterificada (acetato de rayón) y otros materiales de celulosa modificada que tienen una porción sustancial de sus superficies disponibles para la reacción/unión. Como se indicó anteriormente, el término “celulosa” incluye todos estos materiales y otros de estructura de polisacárido similar y que tienen propiedades similares. Entre estos, el material relativamente nuevo de celulosa microfibrilada (nanofibra de celulosa) (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. US N° 4.374.702 y las publicaciones de EE. UU. N°s 2015/0167243 y 2009/0221812, aquí incorporada como referencia en su totalidad) es particularmente adecuado para esta aplicación. En otras realizaciones, las celulosas pueden incluir, pero no están limitadas a, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, nitrocelulosa (nitrato de celulosa), sulfato de celulosa, celuloide, metilcelulosa, etilcelulosa, etil metil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, nanocristales de celulosa, hidroxietil metil celulosa, hidroxipropil metil celulosa, etil hidroxietil celulosa, carboximetil celulosa y combinaciones de los mismos.

La modificación de la celulosa como se describe en este documento, además de aumentar su hidrofobicidad, también puede aumentar su resistencia a la tracción, flexibilidad y rigidez, ampliando así su espectro de uso. Todos los productos biodegradables y parcialmente biodegradables hechos de o utilizando la celulosa modificada revelada en esta solicitud están dentro del alcance de la revelación, incluidos los productos reciclables y compostables.

Entre las posibles aplicaciones de la tecnología de revestimiento, tales artículos incluyen, entre otros, contenedores para todos los fines, como papel, cartón, pulpa de papel, tazas, tapas, cajas, bandejas, papeles/forros de liberación, bolsas de compost, bolsas de compras, tuberías y conductos de agua, cubiertos desechables de grado alimenticio, platos y botellas, pantallas para TV 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 para ser utilizados en el cuerpo o dentro de él, como anticonceptivos, dispositivos de administración de medicamentos y similares. Además, la tecnología de revestimiento como se describe puede ser usada en muebles y tapicería, equipos de camping al aire libre y similares.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar pero no limitar la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Formulaciones de ésteres de ácidos grasos de sacáridos.

SEFOSE® es un líquido a temperatura ambiente y todos los revestimientos/emulsiones

que contienen este material fueron aplicados a temperatura ambiente utilizando un dispositivo de reducción de superficie del banco. El tipo y el tamaño de las varillas se variaron para crear un rango de pesos de revestimiento.

Formulación 1

Se agregaron 50 ml de SEFOSE® a una solución conteniendo 195 ml de agua y 5 gramos de carboximetilcelulosa (FINNFIX® 10; CP Kelco, Atlanta, GA). Esta formulación fue mezclada usando un conjunto de homogeneizador Silverson a 5000 rpm durante 1 minuto. Esta emulsión fue recubierta con una lámina de base de 50 gramos hecha de pulpa de madera dura blanqueada y una lámina de 80 gramos compuesta de madera blanda sin blanquear. Ambos papeles fueron colocados en un horno (105°C) durante 15 minutos para secar. Una vez retiradas del horno, las láminas fueron colocadas en el banco de laboratorio y se aplicaron 10 gotas de agua (temperatura ambiente) mediante una pipeta a cada lámina. Las láminas base seleccionadas para esta prueba absorberían una gota de agua inmediatamente, mientras que las láminas recubiertas con cantidades variables de SEFOSE® mostraron niveles crecientes de resistencia al agua a medida que aumentaba el peso del revestimiento (véase Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la lámina base con SEFOSE®

Peso revestimiento g/m²	50 gramos Retención de agua en base de madera (minutos)	80g Retención en base a madera blanda (minutos)
3.2	1	0.5
4.1	14	9
6.4	30	25
8.5	50	40
9.2	100+	100+

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

Formulación 2

Adición de SEFOSE® al stock de taza: (tenga en cuenta que es un material de una sola capa sin tratamiento de MFC. Tablero de 110 gramos hecho de pulpa de eucalipto). Se agregaron 50 gramos de SEFOSE® a 200 gramos de almidón etilado cocido al 5% (Ethylex 2025) y agitado usando un molino de banco kady durante 30 segundos. Las muestras de papel fueron recubiertas y colocadas en el horno a 105°C durante 15 minutos. Se colocaron 10-15 gotas de prueba en el lado recubierto de la placa y se midió el tiempo de retención de agua y se registró en

la tabla a continuación. La penetración de agua en el control de la placa sin tratar fue instantánea (ver Tabla 2).

Tabla 2. Penetración de agua caliente para Stock de Taza Tratada con SEFOSE®

Cantidad aplicada g/m ²	Tiempo requerido para penetración de agua caliente (80°C)
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

Se calentó SEFOSE® puro a 45°C y se colocó en una botella de pulverización. Se aplicó un rociado uniforme al stock de papel enumerado en el ejemplo anterior, así como a un pedazo 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 dentro de los 30 segundos, sin embargo, después de secarlas en el horno durante 15 minutos a 105°C, las gotas de agua se evaporaron antes de ser absorbidas en el sustrato.

La investigación continuada se refiere a si SEFOSE® podría ser compatible con compuestos utilizados para revestimientos resistentes a aceites y grasas. SEFOSE® es útil para la resistencia al agua, así como para mejorar la rigidez. Se utilizaron 240 gramos de material de cartón para hacer pruebas de rigidez. La tabla 3 muestra los resultados. Estos datos se obtuvieron con un peso de una sola capa: 5 gramos/metro cuadrado con un promedio de 5 muestras fueron informados. Los resultados están en unidades de rigidez Taber registradas con nuestro comprobador de rigidez V-5 Taber Modelo 150-E.

Tabla 3. Prueba de Rigidez

Muestra probada	Rigidez de Dirección de la Máquina	Rigidez de Dirección Transversal
Tablero de control – sin revestimiento	77.6	51.8
SEFOSE®	85.9	57.6

Ácido erúxico	57.9	47.4
Cloruro de palmitoil	47.7	39.5

Ejemplo 2. Enlace del éster de sacárido al sustrato celulósico.

En un esfuerzo por determinar si SEFOSE® se unía reversiblemente a un material celulósico, se mezcló SEFOSE® puro con celulosa pura en una proporción de 50:50. Se dejó reaccionar a SEFOSE® durante 15 min a 148.9°C y la mezcla fue extraída con cloruro de metileno (solvente no polar) o agua destilada. Las muestras fueron sometidas a reflujo durante 6 horas y se llevó a cabo un análisis gravimétrico de las muestras.

Tabla 4. Extracción de SEFOSE® a partir de Material celulósico

Muestra	Masa Total	Masa SEFOSE®	SEFOSE® Extraído	% SEFOSE® retenido
CH ₂ Cl ₂	2.85	1.42	0.25	83%
H ₂ O	2.28	1.14	0.08	93%

Ejemplo 3. Examen de superficies celulósicas.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de papeles base con y sin MFC ilustran cómo una base menos porosa tiene el potencial de requerir mucho menos agentes impermeabilizantes reaccionados a la superficie. Las figuras 1 y 2 muestran el papel de filtro Whatman de porosidad media y sin tratar. Figuras 1 y 2 muestran el área de superficie relativamente alta expuesta para que reaccione un agente derivador; sin embargo, también muestra una lámina altamente porosa con suficiente espacio para que el agua escape. Las figuras 3 y 4 muestran una comparación lado a lado del papel hecho con pulpa reciclada antes y después del revestimiento con MFC. (Son dos aumentos de las mismas muestras, no hay MCF obviamente en el lado izquierdo de la imagen). Las pruebas muestran que la derivación de una lámina mucho menos porosa es más prometedora para el rendimiento de la barrera de agua/vapor a largo plazo. Las dos últimas imágenes son sólo primeros planos tomados de un “poro” promedio en una lámina de papel de filtro, así como un aumento similar del papel recubierto con CNF para fines de contraste.

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 los papeles sin blanquear, lo que sugiere que la presencia de

lignina puede acelerar la reacción.

El hecho de que un producto como el SEFOSE® sea un líquido, se puede emulsionar fácilmente, lo que sugiere que se puede adaptar fácilmente para trabajar en equipos de revestimiento comúnmente utilizados en las fábricas de papel.

Ejemplo 4. “Phluphi”

Se mezcló SEFOSE® líquido y se hizo reaccionar con fibra de madera blanqueada para generar una variedad de formas para crear una lámina de prueba impermeable. Cuando el éster de sacarosa se mezcló con pulpa antes de la formación de la lámina, se encontró que la mayor parte de ella es retenida con la fibra. Con suficiente calentamiento y secado, se formó una lámina de prueba frágil, esponjosa pero muy hidrófoba. En este ejemplo, se mezclaron 0.25 gramos de SEFOSE® con 4.0 gramos de fibra de madera blanqueada en 6 litros de agua. Esta mezcla fue agitada a mano y el agua drenada en un molde de lámina de prueba estándar. La estera de fibra resultante fue retirada y secada durante 15 minutos a 325°F. La lámina producida exhibió una hidrofobicidad significativa, así como una reducción considerable de los enlaces de hidrógeno entre las propias fibras. (Se observó que el ángulo de contacto con el agua era mayor de 100 grados). Se puede añadir un emulsionante. SEFOSE® a la fibra puede ser de aproximadamente 1:100 a 2:1.

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

Ejemplo 5. Efectos ambientales en las propiedades de revestimiento de SEFOSE®

En un esfuerzo por comprender mejor el mecanismo de la reacción de los ésteres de sacarosa con la fibra, se aplicaron revestimientos de baja viscosidad a una lámina kraft de blanqueo a la que se agregó resina resistente en húmedo, pero sin resistencia al agua (sin dimensionamiento). Los revestimientos fueron todos menores de 250 cps ($\times 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), medidos con un viscosímetro Brookfield a 100 rpm.

Se emulsionó SEFOSE® con Ethylex 2025 (almidón) y se aplicó al papel a través de un rodillo de huecogrado. Para comparación, SEFOSE® también se emulsionó con Westcote 9050 PvOH. Como se muestra en la Figura 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 (véase también, Tabla 5).

Tabla 5. Efectos ambientales en SEFOSE® (Minutos para el fracaso)

Tiempo	PVOH	-PVOH	Ethylex	3:1
0	0.08	0.07	0.15	2
1	0.083	0.11	0.15	1.8
2	0.08	0.18	0.13	1.8
5	0.09	0.25	0.1	1.3
10	0.08	0.4	0.1	0.9
30	0.08	1.1	0.08	0.8
60	0.08	3.8	0.08	0.8
120	0.08	8	0.08	0.7
500	0.07	17	0.07	0.4

Ejemplo 6. Efecto de las cadenas de ácidos grasos insaturados y saturados

SEFOSE® se hizo reaccionar con pulpa de madera blanda blanqueada y secada para formar una lámina. Posteriormente, se realizaron extracciones con CH₂Cl₂, 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 unida a SEFOSE®

	Agua	CH ₂ Cl ₂	Tolueno
Masa de Pulpa seca	8.772 g	9.237 g	8.090 g
SEFOSE® agregado	0.85 g	0.965 g	0.798 g
Cantidad extraída	0.007 g	0.015 g	0.020 g

Los datos indican que esencialmente todo el SEFOSE® permanece en la lámina. Para verificar esto, se realizó el mismo procedimiento 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 fácilmente como productos químicos de pulpa residual o, más probablemente, extractivos que no se hayan eliminado por completo.

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® permanecieran por

debajo de aproximadamente el 20% de la masa de las fibras, más del 95% de la masa de SEFOSE® se retuvo con las fibras y no fue extraíble con ninguno de los solventes polares o no polares. Si bien no está limitado por la teoría, la optimización del tiempo de cocción y la temperatura puede mejorar aún más los ésteres de sacarosa que permanecen con las fibras.

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

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

Ejemplo 7. Adiciones SEFOSE® para lograr resistencia al agua

Láminas de prueba de 2 y 3 gramos fueron hechas utilizando pulpas kraft de madera dura y de madera 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 lámina de prueba, SEFOSE® se retuvo con las fibras, donde impartió resistencia al agua. Del 0.1% al 0.4% de SEFOSE®, el agua formó gotas en 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

La adición de SEFOSE® a la pulpa actúa para suavizar las fibras, incrementando el espacio entre ellas aumentando el volumen. Por ejemplo, una suspensión de pulpa de madera dura al 3% conteniendo 125 g de pulpa (seca) fue drenada, secada y se encontró que ocupaba un volumen de 18.2 centímetros cúbicos. Se agregaron 12.5 g de SEFOSE® a la misma suspensión de pulpa de madera dura al 3% conteniendo un equivalente de 125 g de fibra seca. Al drenar el agua y secar, la estera resultante ocupaba 45.2 centímetros cúbicos.

Se pulverizaron 30 g de una pulpa kraft de madera dura blanqueada estándar (producida

por Old Town Fuel and Fiber, LLC, Old Town, ME) con SEFOSE® que se había calentado a 60°C. Estos 4.3 cm³ fueron colocados en un desintegrador a 10.000 rpm y se repelieron esencialmente. La mezcla se vertió a través de un molde de lámina de prueba 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 este material y se colocó en una prensa hidráulica con 50 toneladas de presión aplicadas durante 30 segundos. El volumen del cuadrado se redujo significativamente pero aún ocupaba un 50% más de volumen que el mismo corte cuadrado de 2 pulgadas para el control sin presión aplicada.

Es significativo que no sólo se observe un aumento en el volumen y la suavidad, sino que una estera repulsada a la fuerza cuando se drenó el agua dio como resultado una estera de fibra donde se retuvo toda la hidrofobicidad. Esta calidad, además de las observaciones de que el agua no puede ser expulsada fácilmente a través de la barrera de baja energía superficial en la lámina, es valiosa. La unión de una sola cadena hidrófoba de ácidos grasos no presenta esta propiedad.

Si bien no está limitado por la teoría, esto 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 repeler este efecto se invierte y los grupos OH en la celulosa son libres de participar en el enlace de hidrógeno al secarse.

Ejemplo 9. Datos de prueba de la bolsa de papel

La siguiente tabla (Tabla 7) ilustra las propiedades impartidas por el revestimiento de 5-7 g/m² con una mezcla de SEFOSE® y alcohol polivinílico (PvOH) en una bolsa kraft sin blanquear (control). También se incluyen como referencia las bolsas comerciales.

Tabla 7. Pruebas de Bolsas de Papel

Tipo de Papel	Calibre (0.001 in)	Tracción (lb/in ²)	Explosión (psi)
Bolsa de prueba (control)	3.26	9.45	52.1
Bolsa de prueba con SEFOSE®	3.32	15.21	62.6
Bolsa Sub Sandwich	2.16	8.82	25.2
Bolsa de Láminas Home Depot	5.3	17.88	71.5

Como se puede apreciar en la Tabla, la tensión y la explosión aumentan con el revestimiento del papel base de control con SEFOSE® y PvOH.

Ejemplo 10. Resistencia a la tracción en húmedo/seco

Se hicieron láminas de 3 gramos de pulpa blanqueada. Lo siguiente compara la resistencia a la tracción en húmedo y en seco a diferentes niveles de adición de SEFOSE®. Nótese que con estas láminas de prueba, SEFOSE® no se emulsionó en ningún revestimiento, simplemente se mezcló con la pulpa y se drenó sin agregar ningún otro producto químico (consulte la Tabla 8).

Tabla 8. Resistencia a la tracción en húmedo/seco

Carga SEFOSE®	Resistencia húmedo (lb/in ²)	Resistencia seco (lb/in ²)
0%	0.29	9.69
0.5%	1.01	10.54
1%	1.45	11.13
5%	7.22	15.02

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

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

Se llevaron a cabo varios experimentos con ésteres de sacarosa producidos que tenían menos de 8 ácidos grasos unidos al resto de sacarosa. Muestras de SP50, SP10, SP01 y F20W (de Sisterna, Países Bajos) que contienen 50, 10, 1 y esencialmente 0% de monoésteres, respectivamente. Si bien estos productos disponibles en el mercado se fabrican haciendo reaccionar sacarosa con ácidos grasos saturados, relegándolos así de menos útiles para otras reticulaciones o químicas similares, han sido útiles para examinar la emulsificación y las propiedades repelentes del agua.

Por ejemplo, se mezclaron 10 g de SP01 con 10 g de glioxal en una solución de PvOH cocida al 10%. La mezcla se “cocinó” a 93.3°C durante 5 minutos y se aplicó mediante extracción a un papel base poroso hecho de papel kraft de madera dura blanqueada. El resultado fue un revestimiento ceroso reticulado en la superficie del papel que exhibió buena hidrofobicidad. Cuando se aplicó un mínimo de 3 g/m², el ángulo de contacto resultante fue

mayor que 100°. Dado que el glioxal es un cristalizador bien conocido usado en compuestos que tienen grupos OH, este método es un medio potencial para fijar ésteres de sacarosa bastante no reactivos a una superficie uniendo grupos de alcohol sobrantes en el anillo de sacarosa con un grupo de alcohol disponible en el sustrato u otros materiales de revestimiento.

Ejemplo 12. Datos de HST y absorción de humedad

Para demostrar que SEFOSE® solo proporciona las propiedades de impermeabilidad al agua observadas, el papel base poroso de Twins River (Matawaska, ME) fue tratado con diversas cantidades de SEFOSE (y PvOH o Ethylex 2025 para emulsionar, aplicado por extracción) y fue ensayado mediante Prueba de tamaño Hércules. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos HST con SEFOSE®

Segundos HST	Captación 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

Como se puede apreciar 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 al aumentar el HST en segundos).

Esto también se puede apreciar usando revestimientos de un producto de éster de sacarosa saturado. Para este ejemplo particular, el producto, F20W (disponible en Sisterna, Países Bajos) se describe como un monoéster de muy bajo porcentaje con la mayoría de las moléculas en el rango de sustitución de 4-8. Nótese que la captación del producto F20W es solo el 50% del revestimiento total, ya que se emulsionó con PvOH utilizando partes iguales de cada uno para obtener una emulsión estable. Entonces, cuando la captación está etiquetada como “0.5 g/m²”, también hay la misma captación de PvOH, lo que da una captación total de 1.0 g/m². Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos HST F20W.

Segundos HST	Captación F20W Sisterna
<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

Como se puede apreciar en la Tabla 10, nuevamente, aumentar F20W aumenta la resistencia al agua de la lámina porosa. Por lo tanto, el éster de ácido graso de sacarosa aplicado en sí mismo hace que el papel sea resistente al agua.

La resistencia al agua no se debe simplemente a la presencia de un ácido graso que forma un enlace éster con la celulosa, las láminas de madera blanda (kraft de madera blanda blanqueada) se cargaron con SEFOSE® y se agregó ácido oleico directamente a la pulpa, donde el ácido oleico forma un enlace éster con la celulosa en la pulpa. La masa en el tiempo cero representa la masa “seca” de las láminas de prueba sacadas del horno a 105°C. Las muestras se colocaron en una sala de humedad controlada mantenida a 50% de HR. El cambio en la masa se nota 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 de 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

Observe la diferencia aquí donde el ácido oleico es agregado directamente a la pulpa formando un enlace éster que reduce en gran medida la absorción de humedad. En contraste, sólo el 2% de SEFOSE® reduce la absorción de humedad, en concentraciones más altas, SEFOSE® no lo hace. Como tal, aunque no está limitado por la teoría, la estructura del material unido a SEFOSE® no puede ser explicado simplemente por la estructura formada por los ésteres de ácidos grasos simples y la celulosa.

Ejemplo 13. SFAEs saturadas

La clase saturada de ésteres son sólidos cerosos a temperatura ambiente que, debido a la saturación, son menos reactivos con la matriz de la muestra o con ella misma. Usando temperaturas elevadas (por ejemplo, al menos 40°C y para todas las probadas por encima de 65°C), este material se funde y puede ser aplicado como un líquido que luego se enfría y solidifica formando un revestimiento hidrófobo. Alternativamente, estos materiales pueden ser emulsionados en forma sólida y aplicarse como un revestimiento acuoso para impartir características hidrófobas.

Los datos mostrados aquí representan lecturas de HST (prueba de tamaño de Hercules) obtenidas de papeles recubiertos con cantidades variables de SFAE saturadas.

Se usó una lámina kraft de madera dura blanqueada n°45 obtenida papel Turner Falls para revestimientos de prueba. La porosidad de Gurley midió aproximadamente 300 segundos, lo que representa una lámina de base bastante apretada. El S-370 (composición de éster de ácido graso) de sacarosa obtenido de Mitsubishi Foods (Japón) se emulsionó con goma de xantano (hasta el 1% de la masa de la formulación saturada de SFAE) antes del revestimiento.

Peso de revestimiento de formulación de SFAE saturada (libras por tonelada) (x 0.4536 Kg/1000 Kg) HST (promedio de 4 mediciones por muestra).

Tabla 13

Peso de revestimiento de S-370 (libras por ton) (x 0.4536 Kg/1000 Kg)	HST (promedio de 4 mediciones por muestra)
Sólo control #0	4 segundos
#45	140 segundos
#65	385 segundos
#100	839 segundos
#150	1044 segundos
#200	1209 segundos

Los datos de laboratorio generados también admiten que cantidades limitadas de SFAE saturada pueden mejorar la resistencia al agua de los revestimientos que están diseñados para otros propósitos/aplicaciones. Por ejemplo, se combinó SFAE saturado con almidón Ethylex y revestimientos a base de alcohol polivinílico y se observó una mayor resistencia al agua en cada caso.

Los ejemplos a continuación fueron revestidos sobre una base reciclada blanqueada # 50 con una porosidad Gurley de 18 segundos.

Se cocinaron 100 gramos de Ethylex 2025 a 10% de sólidos (1 litro de volumen) y se agregaron 10 gramos de S-370 en caliente y mezclados usando un homogeneizador Silverson. El revestimiento resultante fue aplicado utilizando un dispositivo de extracción de banco de trabajo común y los papeles se secaron bajo lámparas de calor.

En un peso de 300 #/ton (x 1000 kg) de revestimiento, el almidón solo tenía un HST promedio de 480 segundos. Con el mismo peso del revestimiento del almidón y la mezcla saturada de SFAE, el HST aumentó a 710 segundos.

Suficiente alcohol polivinílico (Selvol 205S) fue disuelto en agua caliente para conseguir una solución al 10%. Esta solución fue revestida en el mismo papel # 50 descrito anteriormente y tenía un HST promedio de 225 a 150 libras/tonelada (x 0.4536 Kg/1000 Kg) de peso del revestimiento. Usando esta misma solución, se agregó S-370 para lograr una mezcla en la que

contenía 90% de PVOH/10% de S-370 sobre una base seca (es decir, 90 ml de agua, 9 gramos de PVOH, 1 g de S-370): el HST promedio aumentó a 380 segundos.

Las SFAEs saturadas son compatibles con prolaminas (específicamente, zeína; véase la Patente de Estados Unidos N° 7.737.200, incorporada aquí como 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 SAFE saturadas ayuda de esta manera.

Ejemplo 14. Otras SFAEs saturadas

Las evaluaciones de tamaño de la prensa de los revestimientos saturados basados en SFAE se realizaron en una lámina de peso ligero blanqueada (aprox. 35 #) que no tenía tamaño y una formación relativamente pobre. Todas las evaluaciones se realizaron utilizando Exceval HR 3010 PVOH cocido para emulsionar el SFAE saturado. Se agregó suficiente SFAE saturada para representar el 20% del total de sólidos. El objetivo fue evaluar las muestras de S-370 frente a las muestras de C-1800 (composición de éster de ácido graso disponibles en Mitsubishi Foods, Japón). Ambos de estos ésteres se desempeñaron mejor que el control, algunos de los datos clave se muestran en la Tabla 14:

Tabla 14

	HST Promedio	Valor Kit
10% alcohol polivinílico solo	38 sec.	2
PVOH con S-370	85 sec.	3
PVOH con C-1800	82 sec.	5

Tenga en cuenta que los compuestos saturados parecen dar un aumento en el kit, y tanto el S-370 como el C-1800 (composiciones de éster de ácido graso), producen un aumento de ~ 100% en HST.

Ejemplo 15. Aditivo de resistencia en húmedo.

Las pruebas de laboratorio han demostrado que la química de los ésteres de sacarosa puede ajustarse para lograr una variedad de propiedades, incluyendo el uso como un aditivo de resistencia en húmedo. Cuando los ésteres de sacarosa se fabrican uniendo grupos saturados a

cada funcionalidad de alcohol en la sacarosa (u otro poliol), el resultado es una sustancia cerosa hidrófoba que tiene una baja miscibilidad/solubilidad en agua. Estos compuestos pueden agregarse a materiales celulósicos para impartir resistencia al agua ya sea internamente o como un revestimiento, sin embargo, ya que no reaccionan químicamente entre sí o en cualquier parte de la matriz de la muestra, son susceptibles de ser eliminados por solventes, calor y presión.

Cuando se desean impermeabilizaciones y niveles más altos de resistencia al agua, los ésteres de sacarosa que contienen grupos funcionales insaturados pueden ser fabricados y agregados al material celulósico con el objetivo de lograr la oxidación y/o reticulación que ayuda a fijar el éster de sacarosa en la matriz y lo hace altamente resistente a la eliminación por medios físicos. Al ajustar el número de grupos insaturados, así como el tamaño de los ésteres de sacarosa, se obtiene un medio para que el entrecruzamiento imparta fuerza, pero con una molécula que no es óptima para impartir resistencia al agua.

Los datos mostrados aquí se toman agregando SEFOSE® a una lámina kraft blanqueada a niveles variables y obteniendo datos de tracción húmeda. Los porcentajes mostrados en la tabla representan el porcentaje de éster de sacarosa del papel blanqueado tratado 70 # (véase la Tabla 15).

Tabla 15

% SEFOSE®	Carga	Tensión/Módulo
0%	4.98	0.93/89.04
1%	5.12	1.88/150.22
5%	8.70	0.99/345.93
10%	10.54	1.25/356.99
Seco/no tratado	22.67	

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

Ejemplo 16. Método para producir ésteres de sacarosa usando cloruros de ácido.

Además de fabricar ésteres de sacarosa hidrófobos mediante trans-esterificación, se pueden lograr propiedades hidrófobas similares en artículos fibrosos reaccionando directamente cloruros de ácido con polioles que contienen estructuras anulares análogas a la sacarosa.

Por ejemplo, se mezclaron 200 gramos de cloruro de palmitoilo (CAS 112-67-4) con 50 gramos de sacarosa y se mezclaron a temperatura ambiente. Después de mezclar, la mezcla se llevó a 37.7 °C y se mantuvo a esa temperatura durante la noche (presión ambiente). El material resultante se lavó con acetona y agua desionizada para eliminar cualquier material no reaccionado o hidrófilo. El análisis del material restante usando C-13 NMR mostró que se había realizado una cantidad significativa de éster de sacarosa hidrófobo.

Aunque se ha demostrado (por BT3 y otros) que la adición de cloruros de ácidos grasos a materiales celulósicos podría impartir propiedades hidrófobas, la reacción en sí misma es indeseable en el sitio, ya que el subproducto emitido, el HCl gaseoso, crea un número de problemas incluyendo la corrosión de los materiales circundantes y es peligroso para los trabajadores y el medio ambiente circundante. Un problema adicional creado por las producciones de ácido clorhídrico es que a medida que se forma más, es decir, cuanto más se hacen reaccionar los sitios de poliol, más débil se vuelve la composición fibrosa. El cloruro de palmitoilo se hizo reaccionar en cantidades crecientes con materiales de celulosa y algodón y, a medida que aumentaba la hidrofobicidad, disminuía la resistencia del artículo.

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.

Ejemplo 17. Prueba de desprendimiento

La prueba de desprendimiento utiliza una rueda entre las dos mordazas del probador de tracción para medir la fuerza necesaria para despegar la cinta de la superficie de los papeles como un ángulo reproducible (ASTM D1876; por ejemplo, 100 Series Modular Peel Tester, Test Resources, Shakopee, MN).

Para este trabajo, se usó papel kraft blanqueado con Gurley alto (600 segundos) de Turner Falls Paper (Turner's Falls, MA). Esta lámina de #50 libras (x 0.4536 Kg) representa una lámina bastante apretada, pero bastante absorbente.

Cuando el papel del N° 50 libra fue revestido con un 15% de almidón Ethylex como control, la fuerza promedio (más de 5 muestras) que se necesitó fue de 0.55 lb/pulgada. Cuando se trata con el mismo revestimiento pero con SEFOSE® sustituido por el 25% del almidón Ethylex (por lo que el 25% de la recolección es SEFOSE®, el 75% sigue siendo Ethylex), la fuerza promedio disminuyó a 0.081 libras/pulgada (x 0.01152 kg/m). Con una sustitución del

50% de SEFOSE® para el Ethylex, la fuerza necesaria disminuyó a menos de 0.03 libras por pulgada (x 0.01152 kg/m).

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

Finalmente, se usó el mismo papel con S-370 a una velocidad de carga de 750 libras por tonelada (x 0.4536 Kg/1000 Kg), lo que efectivamente llena todos los vertidos en la lámina creando una barrera física completa. Esto efectivamente pasa un kit TAPPI 12 en el plano. Este breve experimento muestra que es posible obtener resistencia a la grasa utilizando variedades saturadas de SFAE.

Otros usos

Se encontró que el stock de base de copa estaba fuertemente tratado con colofonia para aumentar la resistencia al agua. Sin embargo, se encontró que el Gurley en este tablero tenía 50 segundos, lo que indica un tablero bastante poroso. Este material es repulpable y el vapor penetra rápidamente para ablandarlo. Se aplicó Pure SEFOSE® a este tablero 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, fue 50% (peso/peso) de celulosa/50% (peso/peso) de SEFOSE®. El Gurley era demasiado alto para medir. Sumergir una muestra en agua durante 7 días no ablandó significativamente el material, sin embargo, a partir de datos de invernadero parece biodegradarse en aproximadamente 150 días. Las cintas y pegamentos comunes no se pegarían a este material compuesto.

Se han llevado a cabo experimentos con SFAE saturada 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 25% en agua) a las que se agregó SFAE saturado de 2 a 5%. Las observaciones demostraron que la SFAE saturada "bloquea" la zeína sobre el papel al impartir resistencia al agua (además de la resistencia a la grasa) a la formulación. Las observaciones demostraron que la SFAE saturada "bloquea" la zeína sobre el papel al impartir resistencia al agua (además de la resistencia a la grasa) a la formulación.

Aunque la invención ha sido descrita 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 solamente por las siguientes reivindicaciones. Todas las referencias descritas en este documento se incorporan aquí como referencia en su totalidad.