

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 310 723**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C09D 105/14 (2006.01)

C08L 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2004 PCT/SE2004/000413**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2004 WO04083286**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2004 E 04721755 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.09.2016 EP 1606339**

54 Título: **Película polimérica o recubrimiento que comprende xilano**

30 Prioridad:

21.03.2003 SE 0300801

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
12.07.2017

73 Titular/es:

**SEELUTION AB (100.0%)
Monsungatan 88
417 66 Göteborg, SE**

72 Inventor/es:

**GATENHOLM, PAUL;
BODIN, AASE;
GRÖNDAHL, MARIA;
DAMMSTRÖM, SOFIA y
ERIKSSON, LISA**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 310 723 T5

DESCRIPCIÓN

Película polimérica o recubrimiento que comprende xilano.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición formadora de película y una película polimérica o recubrimiento que comprende hemicelulosa. También se refiere al uso de dicha película o recubrimiento como una barrera al oxígeno. Además, la invención se refiere a un método para la fabricación de una película polimérica o recubrimiento que comprende hemicelulosa, así como a un método para mejorar las propiedades formadoras de película de hemicelulosa.

Antecedentes de la invención

La mayoría de los materiales plásticos para el envasado hoy en día están basados en el petróleo. Sin embargo, los recursos fósiles sobre la tierra están limitados. La incineración produce un aumento del efecto invernadero y además estos materiales son, en general, no degradables. Un desarrollo sostenible en el futuro requiere una conversión al uso de materias primas renovables.

En muchas aplicaciones de envasado de alimentos es importante proteger los alimentos del oxígeno, ya que la oxidación de los compuestos aromáticos, debido a la entrada de oxígeno, reduce la calidad y el aroma del producto. Esto puede hacerse usando un material de barrera, que tenga baja permeabilidad al oxígeno. Además, es deseable que el material sea flexible, mecánicamente resistente, transparente y de bajo coste.

El EVOH (alcohol etilenvinílico) y el PVOH (alcohol polivinílico) son ejemplos de polímeros sintéticos que muestran buenas propiedades de barrera.

Últimamente, se han hecho investigaciones para obtener barreras al oxígeno basadas en materias primas renovables. Las películas basadas en proteínas o polisacáridos, tales como almidón y celulosa, han demostrado ser buenas barreras para el oxígeno. Un inconveniente de estos materiales es su sensibilidad al agua. Cuando la humedad relativa adyacente aumenta, también aumenta la permeabilidad al oxígeno.

Las hemicelulosas son polisacáridos que se biosintetizan en la mayoría de las plantas, donde funcionan como un material de matriz presente entre las microfibrillas de celulosa y como enlace entre la lignina y la celulosa. Las hemicelulosas se ha usado comercialmente como agentes edulcorantes, espesantes y emulsionantes en los alimentos. Hasta ahora la utilización de hemicelulosas en productos no alimentarios ha sido muy limitada. Por ejemplo aún no se han usado comercialmente para la preparación de materiales poliméricos.

Las propiedades de las películas basadas en hemicelulosa hasta ahora se han estudiado muy raramente. En general, la hemicelulosa muestra malas propiedades formadoras de película que producen películas fragmentadas o muy quebradizas. Sin embargo, las propiedades formadoras de película varían con la estructura de la hemicelulosa, que a su vez varía dependiendo de su fuente natural y el método de extracción. Para ser apropiada como material de barrera, tienen que mejorarse las propiedades formadoras de película.

En el documento WO 02/06411, se describe el uso de heteroxilanos para la preparación de una composición formadora de película que contiene un protector vegetal. El objetivo del documento WO 02/06411 es proporcionar una composición que sea útil para aplicar un protector vegetal a semillas o productos agrícolas. Por lo tanto, el propósito de incorporar heteroxilanos es obtener una composición formadora de película para la aplicación del protector vegetal.

El peso molecular de los heteroxilanos usados en el documento WO 02/06411 varía de 100.000 a 250.000 g/mol. El uso de hemicelulosa de alto peso molecular produce composiciones que tienen viscosidades relativamente altas, que hace que las composiciones sean difíciles de tratar de forma práctica.

En la patente de Estados Unidos N° 6 004 616 se obtiene una película biodegradable sometiendo hemicelulosa soluble en agua a formación de película. La hemicelulosa usada tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 50.000 a 1.000.000, preferentemente en el intervalo de 100.000 a 400.000. De nuevo, los altos pesos moleculares presentan problemas de tratamiento debido a la alta viscosidad.

Además, el espesor de las películas descritas en la patente de Estados Unidos N° 6 004 616 es de 0,1 mm en estado seco. Por lo tanto, las películas son relativamente gruesas, lo que requiere consumir un montón de material en la fabricación de las películas. Como consecuencia de ello, el coste de los materiales será muy elevado.

Por lo tanto existe la necesidad de composiciones formadoras de película biodegradables que superen los problemas mencionados anteriormente, y que presenten la propiedad deseada de tener baja permeabilidad al

oxígeno.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una película polimérica o recubrimiento que tiene un espesor de 10 μm o menos, que comprende xilano que tiene un peso molecular de 20.000 a menos de 50.000 g/mol, y al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes seleccionados entre glicerol, xilitol, sorbitol, maltitol, etilenglicol, propilenglicol y butanodiol, estando el contenido de plastificante en el intervalo del 20-50% en peso seco.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para la fabricación de una película polimérica o un recubrimiento que tiene un espesor de 10 μm o menos, que comprende mezclar xilano que tiene un peso molecular de 20.000 a menos de 50.000 g/mol con al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes seleccionados entre glicerol, xilitol, sorbitol, maltitol, etilenglicol, propilenglicol y butanodiol, estando el contenido de plastificante en el intervalo del 20-50% en peso seco, y formar una película o recubrimiento.

Una ventaja con la presente invención es las excelentes propiedades de barrera al oxígeno de las películas o recubrimientos producidos. La permeabilidad al oxígeno medida estaba en el mismo intervalo que para el xilano y EVOH de barrera usados comercialmente y para películas de almidón.

Otra ventaja de la presente invención es que las propiedades mecánicas de las películas o recubrimientos producidos pueden controlarse por la adición de diversas cantidades o tipos de plastificantes, tal como se ha definido anteriormente.

Una ventaja adicional es que la materia prima en la presente invención es renovable y puede extraerse de biomasa.

Los materiales basados en polímeros biosintetizados tienen varias ventajas medioambientales. Después de su uso, estos materiales no dan lugar a un aumento neto de dióxido de carbono en la atmósfera y además la mayoría de ellos son biodegradables y como tales pueden desecharse por formación de abono compuesto.

Descripción detallada de la invención

En el trabajo de investigación que conduce a la presente invención se demostró que películas coherentes basadas en xilanos, muestran excelentes propiedades de barrera al oxígeno. Se ha descubierto sorprendentemente que los xilanos que tienen un peso molecular tal como se ha definido anteriormente pueden usarse para el propósito de preparar películas que pueden usarse como barreras al oxígeno. Los xilanos se usan de acuerdo con la presente invención, dado que no son tan sensibles a la humedad. Los xilanos para uso de acuerdo con la invención tienen un peso molecular de 20.000 a menos de 50.000 g/mol

Otros ejemplos de pesos moleculares del xilano son 20.000 - 48.000 g/mol, o en particular 20.000 - 45.000 g/mol o 20.000 - 40.000 g/mol. El uso de pesos moleculares algo mayores facilita la formación de película. Si se usan pesos moleculares incluso mayores, la alta viscosidad puede complicar el uso de la hemicelulosa para producir una película o recubrimiento y los métodos de extracción se restringen considerablemente.

Los xilanos están presentes en la biomasa tal como madera, cereales, céspedes y hierbas y se considera que son el segundo biopolímero más abundante en el reino vegetal. Para separar los xilanos de otros componentes en diversas fuentes de biomasa, puede usarse la extracción con agua y base acuosa. Los xilanos también están disponibles en el mercado de fuentes como Sigma Chemical Company.

Los xilanos pueden dividirse en los sub-grupos de heteroxilanos y homoxilanos. La estructura química de los homoxilanos y los heteroxilanos difiere. Los homoxilanos tienen una estructura de restos de xilosa y tienen algunos sustituyentes de ácido glucurónico o ácido 4-O-metil-glucurónico. Los heteroxilanos también tienen una estructura de restos de xilosa, pero en contraste con los homoxilanos están extensivamente sustituidos no solamente con sustituyentes de ácido glucurónico o ácido 4-O-metil-glucurónico sino también con restos de arabinosa. Una ventaja de los homoxilanos en comparación con los heteroxilanos es que los homoxilanos cristalizan a un grado mayor. La cristalinidad disminuye tanto la permeabilidad a gases como la sensibilidad a la humedad.

Un ejemplo de un homoxilano que puede usarse de acuerdo con la invención es glucuronoxilano.

Ejemplos de heteroxilanos que pueden usarse de acuerdo con la invención son arabinoxilano, glucuronoarabinoxilano y arabinoglucuronoxilano.

Pueden usarse los xilanos de cualquier fuente de biomasa o comercial para producir las películas o recubrimientos en la presente invención. Para obtener una película coherente, la formación de película es un reclutamiento necesario.

Las películas o recubrimientos pueden prepararse por moldeo de una solución acuosa o dispersión que comprende el xilano y el plastificante. Aunque podrían usarse otros disolventes como disolventes en la presente invención, el agua es el disolvente más preferido.

Como se usa en este documento, la expresión “película” se refiere a una lámina separada, que puede usarse, por ejemplo, para el envasado de alimentos o compuestos farmacéuticos.

Como se usa en este documento, la expresión “recubrimiento” se refiere a una cubierta que puede integrarse en, por ejemplo, una caja de cartón para proporcionar una capa de barrera al oxígeno.

- 5 La película o recubrimiento de acuerdo con la invención tiene un espesor de 10 micrómetros o menos.

Se ha descubierto sorprendentemente que pueden fabricarse películas muy delgadas de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, la película o recubrimiento puede tener un espesor de 2 micrómetros o 1 micrómetro y aún presentar las propiedades deseadas.

- 10 La expresión “plastificante” como se usa en este documento se refiere a una sustancia de bajo peso molecular, que aumenta la flexibilidad del material. El plastificante se selecciona entre glicerol, xilitol, sorbitol y maltitol, etilenglicol, propilenglicol y butanodiol. El contenido de plastificante está en el intervalo del 20-50% en peso seco.

Por la expresión “barrera al oxígeno” usada en toda esta solicitud se entiende un material que tiene baja permeabilidad al oxígeno. La barrera al oxígeno puede usarse para proteger una sustancia, por ejemplo alimentos o compuestos médicos, de la exposición al oxígeno.

- 15 Las películas poliméricas o recubrimientos de acuerdo con la presente invención pueden usarse como barrera al oxígeno en el envasado de alimentos o envasado de compuestos farmacéuticos.

Además, las películas o recubrimientos de la presente invención pueden usarse como una capa de barrera al oxígeno en, por ejemplo, cartones y papel, posiblemente en combinación con un material resistente al agua.

- 20 Las películas o recubrimientos de la presente invención también pueden usarse para el suministro de fármacos, películas comestibles y otras aplicaciones poliméricas.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

- 25 Este ejemplo ilustra la producción de una película basada en xilano, donde las propiedades formadoras de película se han mejorado usando el plastificante de bajo peso molecular xilitol. Se investigó una serie de películas que contenían un 20%, 27,5%, 35%, 42,5% y 50% de xilitol añadido (peso seco). Se solubilizó una mezcla de xilitol y glucuronoxilano de álamo temblón con un peso total de 1 g en 35 ml de agua a 95°C durante 15 minutos. La solución después se vertió sobre placas Petri de poliestireno con un diámetro de 14 cm. Después de secar a 23°C y HR del 50% durante dos a tres días, se obtuvieron películas transparentes y más o menos flexibles.

- 30 La masa molar del glucuronoxilano se midió usando cromatografía de exclusión de tamaño con LiBr 0,05 M en DMSO:agua (90:10) como fase móvil. Se usó el siguiente equipo de columna PSS (Polymer Standard Service): GRAM 30, 100, 3000 (8 x 300 mm) y columna de seguridad (8 x 50 mm). El caudal era 0,4 ml/min a 60°C, produciendo una presión de sistema de 58 bar. Las muestras se disolvieron en el eluyente en un agitador durante 24 horas a temperatura ambiente y se filtraron usando membranas de celulosa regeneradas (0,45 µm). Se usaron un detector RI (Shodex RI-71), un detector de dispersión de luz láser de dos ángulos (Precision detectors PD 2000) y un detector viscosimétrico (Viscotek H502) para la detección. Los datos se recogieron y se calcularon usando el software WINGPC 6.0 de PSS. Los datos de masa molar se calcularon a partir de la viscosidad y las señales RI por calibración universal usando patrones de pululano (PSS). La masa molar obtenida era de 15.000 g/mol.

- 35 Las propiedades mecánicas de las películas se midieron usando una máquina de ensayo de tracción (Lloyd L2000R) con una célula de carga de 100 N de capacidad. Las muestras se cortaron en tiras con forma de hueso de perro con una anchura de 1,5 cm. El espesor de las muestras, medido con un micrómetro, era de 30-40 µm. La distancia inicial entre las sujeciones era de 20 mm y la velocidad de separación de las sujeciones era constante a 5 mm/min (Ejemplos 1, 2 y 7) o 10 mm/min (Ejemplo 4). Se ensayaron al menos cinco replicados de cada material. Para cada muestra, se registró la curva de tensión-deformación y se calcularon la tensión a rotura y la deformación a rotura.

- 40 La permeabilidad al oxígeno de las películas se midió con un equipo Mocon oxtran 2/20 usando un detector de oxígeno coulométrico. El área de la muestra era de 5 cm² y el análisis se realizó en HR del 50%. La permeabilidad al oxígeno se calculó a partir de la transmisión de oxígeno y el espesor medido de las películas y se presenta en unidades de (cm³ µm)/(m² d kPa), donde d = 24 h.

- 45 La cristalinidad de las películas se investigó usando dispersión de rayos x de ángulo ancho (WAXS). Las películas se molieron hasta un polvo fino usando nitrógeno líquido y las muestras se investigaron con un difractor Siemens D5000. Se usó radiación CuKα con una longitud de onda de 1,54 Å. 2θ se varió entre 5° y 30°.

50

Contenido de xilitol %	Tensión a rotura MPa	Deformación a rotura %	Permeabilidad a O ₂ (cm ³
------------------------	----------------------	------------------------	---

	$\mu\text{m})/(\text{m}^2 \text{ d kPa})$		
20	39,4	2,1	-
27,5	15,2	2,5	-
35	10,6	5,3	1,10
42,5	4,8	7,8	-
50	3,0	8,0	-

La flexibilidad aumentó con la cantidad creciente de plastificante añadido. Todas las películas eran semi-cristalinas y el grado de cristalinidad estaba poco afectado por la adición de xilitol.

Ejemplo 2 (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

- 5 Este ejemplo ilustra la producción de una película basada en xilano, donde las propiedades formadoras de película se han mejorado usando el plastificante de bajo peso molecular sorbitol. Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó sorbitol como plastificante en lugar de xilitol y la serie incluyó tres niveles de plastificantes, concretamente se investigó el 20%, 35% y 50%.

Contenido de sorbitol %	Tensión a rotura MPa	Deformación a rotura %	Permeabilidad a O_2 ($\text{cm}^3 \mu\text{m})/(\text{m}^2 \text{ d kPa})$
20	35,4	2,0	-
35	13,5	5,8	0,21
50	3,9	10,4	-

- 10 La flexibilidad de las películas aumentó con la cantidad creciente de sorbitol. La adición de sorbitol tenía solamente un efecto minoritario sobre la cristalinidad relativa de las películas.

Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

- 15 Este ejemplo ilustra la producción de películas hechas de xilano y alcohol polivinílico. Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 pero se mezclaron 0,75 g de alcohol polivinílico (pm 20.000) con 0,25 g de xilano. Se formaron películas flexibles. La permeabilidad al oxígeno medida de las películas era de 0,18 ($\text{cm}^3 \mu\text{m})/(\text{m}^2 \text{ d kPa})$.

Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

- 20 Este ejemplo ilustra la producción de películas hechas de xilano y celulosa finamente dividida. Se añadieron 0,37 g de glucuronoxilano, solubilizado en 20 ml de agua a 95°C durante 15 minutos, a 1,13 g de celulosa bacteriana homogeneizada en 120 ml de agua. La mezcla se dejó interactuar durante 30 minutos. El gel resultante se vertió en una placa Petri de poliestireno con un diámetro de 14 cm, y se secó a 50°C durante 48 h. Después de secar se obtuvo una película flexible. Las películas producidas de acuerdo con este método mostraron una tensión a rotura de 102,8 MPa, una deformación a rotura del 3,1% y una permeabilidad al oxígeno de 0,225 ($\text{cm}^3 \mu\text{m})/(\text{m}^2 \text{ d kPa})$.

Ejemplo 5 (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

- 25 Este ejemplo ilustra la producción de una película basada en xilano, donde el xilano se obtiene de un residuo agrícola, tal como espeltas de avena, cáscaras de cebada o lino. Se solubilizó 1 g de arabinoxilano en 35 ml de agua a 95°C durante 15 minutos. La solución después se vertió sobre una placa Petri de poliestireno con un diámetro de 14 cm. Después de secar a 23°C y HR del 50% durante dos a tres días se obtuvieron películas flexibles.

- 30 En este caso, el agua es el plastificante preferido. La posibilidad de obtener películas de arabinoxilano sin la adición de cualquier otro plastificante diferente al agua es muy ventajosa y un aspecto sorprendente de la presente invención.

El espesor de las películas, medido con un micrómetro, era de 30-40 μm .

La masa molar del arabinoxilano se midió usando cromatografía de exclusión de tamaño como se ha descrito en el ejemplo 1. La masa molar obtenida era de 34.000 g/mol.

La permeabilidad al oxígeno de las películas se midió con un equipo Mocon oxtran 2/20 usando un detector de oxígeno coulométrico. El área de la muestra era de 5 cm² y el análisis se realizó en HR del 50%. La permeabilidad al oxígeno, calculada a partir de la transmisión de oxígeno y el espesor medido de las películas, era de 0,19 (cm³ μm)/(m² d kPa), donde d = 24 h.

5 **Ejemplo 6** (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

10 Este ejemplo ilustra la producción de un recubrimiento basado en xilano. Se solubilizó una mezcla de 0,105 g de sorbitol y 0,195 g de glucuronoxilano de álamo temblón en 30 ml de agua a 95°C durante 15 minutos. La solución después se vertió sobre una película plástica en una placa Petri de poliestireno con un diámetro de 14 cm. Después de secar a 23°C y HR del 50% durante dos a tres días, se obtuvo un recubrimiento de xilano sobre la película plástica.

La masa molar del glucuronoxilano se midió usando cromatografía de exclusión de tamaño como se ha descrito en el ejemplo 1. La masa molar obtenida era de 15.000 g/mol.

15 El espesor del recubrimiento se obtuvo restando el espesor de la película plástica del espesor de la película plástica con el recubrimiento de xilano, medido usando un micrómetro. El espesor obtenido del recubrimiento era de 1 micrómetro.

Ejemplo 7 (Ejemplo de referencia que no pertenece a la invención)

20 Este ejemplo ilustra la producción de una película basada en glucomanano, donde las propiedades formadoras de película se han mejorado usando el plastificante de bajo peso molecular sorbitol. Se investigaron películas sin sorbitol y películas que contenían un 20% de sorbitol añadido (peso seco). Se solubilizó una mezcla de sorbitol y glucomanano con un peso total de 0,2 g en 20 ml de agua a 95°C durante 15 minutos. La solución después se vertió sobre placas Petri de poliestireno con un diámetro de 9 cm. Después de secar a 23°C y HR del 50% durante dos a tres días, se obtuvieron películas transparentes y más o menos flexibles.

Las propiedades mecánicas de las películas se midieron de acuerdo con el ejemplo 1. El espesor de las muestras, medido con un micrómetro, era de 60-70 μm.

<i>Contenido de sorbitol %</i>	<i>Tensión a rotura MPa</i>	<i>Deformación a rotura %</i>
0	20,3	2,7
20	7,2	6,8

25 La flexibilidad aumentó con la adición de plastificante.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película polimérica o recubrimiento que tiene un espesor de 10 μm o menos, que comprende xilano que tiene un peso molecular de 20.000 a menos de 50.000 g/mol, y al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes seleccionados entre glicerol, xilitol, sorbitol, maltitol, etilenglicol, propilenglicol y butanodiol, estando el contenido de plastificante en el intervalo del 20-50% en peso seco.
- 10 2. Una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho xilano es un homoxilano.
3. Una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho homoxilano es glucuronoxilano.
- 15 4. Una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho xilano es un heteroxilano.
5. Una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 4, donde dicho heteroxilano se selecciona entre el grupo que consiste en arabinoxilano, glucuronoarabinoxilano y arabinoglucuronoxilano.
- 20 6. Una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho plastificante es sorbitol.
- 25 7. Una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicho plastificante es xilitol.
- 30 8. Uso de una película polimérica o recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como una barrera al oxígeno.
9. Un método para la fabricación de una película polimérica o un recubrimiento que tiene un espesor de 10 μm o menos, que comprende mezclar xilano que tiene un peso molecular de 20.000 a menos de 50.000 g/mol con al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes seleccionados entre glicerol, xilitol, sorbitol, maltitol, etilenglicol, propilenglicol y butanodiol, estando el contenido de plastificante en el intervalo del 20-50% en peso seco, y formar una película o recubrimiento.
- 35