

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 596**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 5/14 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C09D 105/14 (2006.01)
C08B 37/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/151 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2010 PCT/SE2010/051044**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011 WO11040871**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2010 E 10820910 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2483335**

54 Título: **Películas de xiloglucano**

30 Prioridad:

29.09.2009 US 246575 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2019

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
P.O. Box 309
00101 Helsin, FI**

72 Inventor/es:

**KOCHUMALAYIL, JOBYS;
HOSSINE, SEHAQUI;
QI, ZHOU y
BERGLUND, LARS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 731 596 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas de xiloglucano

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a películas que comprenden xiloglucano, a procedimientos para preparar películas que comprenden xiloglucano, así como a diversos usos de dichas películas como por ejemplo material de envasado.

Técnica anterior

10 El uso aumentado de biopolímeros procedentes de recursos renovables es altamente deseable en la lucha actual en la sociedad hacia el desarrollo sostenible. Los biopolímeros procedentes de recursos renovables muestran ventajas considerables en lo que se refiere a, por ejemplo, emisiones de dióxido de carbono reducidas, biodegradación y toxicidad reducida. La madera y los polisacáridos, tales como las fibras celulósicas y el almidón, constituyen los materiales poliméricos usados con más frecuencia actualmente procedentes de recursos renovables. A excepción de los materiales celulósicos fibrosos, el almidón es el polímero biológico basado en plantas usado con más frecuencia para aplicaciones industriales a gran escala, tales como recubrimientos, adhesivos y envasado. A pesar del éxito comercial e industrial del almidón como biopolímero, tiene varios inconvenientes tales como la sensibilidad a la humedad y la fragilidad. Las desventajas asociadas con el almidón se refieren predominantemente a la composición molecularmente mixta del almidón que comprende tanto estructuras de amilopectina como de amilosa, lo que significa que las interacciones cohesivas intermoleculares y el enmarañamiento físico que potencia la tenacidad son limitados. La retrogradación, es decir, el aumento del grado de cristalinidad con el tiempo, es otro problema asociado con los plásticos basados en almidón. Además, se han planteado problemas éticos con respecto al uso del almidón, ya que las principales fuentes de almidón, tales como maíz y patata, también se usan como alimento.

15 El almidón puede convertirse en almidón "termoplástico" (TPS), que puede procesarse fácilmente mediante varias técnicas comunes, por ejemplo, extrusión, moldeo por inyección y soplado de película. Entre los componentes del almidón, la amilosa muestra propiedades mecánicas mucho mejores que la amilopectina frágil. No obstante, dado que la amilosa siempre está presente en las plantas como una mezcla con amilopectina, la purificación de la amilosa aumentaría los costes. Dado que están usándose ampliamente almidón y combinaciones de almidón en aplicaciones tales como materiales de envasado y biomateriales compuestos, es de gran interés explorar biopolímeros solubles en agua alternativos con características de propiedades mejoradas procedentes de recursos no alimentarios.

20 El documento US 4.257.768 A da a conocer combinaciones de algina y polvo de semilla de tamarindo (TKP).

30 Tommaro *et al.* (J. Agric. Food. Chem. 2007, 55, 7427-7433) dan a conocer un extracto de polisacárido de xiloglucano a partir de las pieles de frutos de *Passiflora ligularis*.

Sumario de la invención

35 En consecuencia, existe una necesidad sustancial en la técnica de proporcionar alternativas al material basado en almidón. La presente invención tiene como objetivo satisfacer las necesidades identificadas anteriormente, así como otros inconvenientes significativos dentro de la técnica, a través de proporcionar, entre otros, películas de xiloglucano con una tremenda utilidad como material de envasado, capa de barrera, bioplásticos y/o polímero de matriz, así como procedimientos para preparar dichas películas de xiloglucano.

40 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una película que comprende xiloglucano, que se caracteriza porque dicha película puede tener: (i) una resistencia a la tracción que puede oscilar entre 20 y 100 MPa a una humedad relativa (HR) del 50%, (ii) una deformación hasta la rotura que puede oscilar entre el 2 y el 10% a una HR del 50%, y (iii) un módulo elástico que puede oscilar entre 1 y 8 GPa a una HR del 50%. En una realización, la resistencia a la tracción puede ser de aproximadamente 45-80 MPa, la deformación hasta la rotura puede ser de aproximadamente el 4-8%, y el módulo elástico puede ser de aproximadamente 2,5-5 GPa, todos ellos a una HR del 50%. En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a procedimientos para obtener películas basadas en xiloglucano, así como, en un tercer aspecto, a productos que pueden obtenerse mediante los procedimientos en línea con la invención.

45 En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso de películas que comprenden xiloglucano como materiales de envasado y/o como capas de barrera y/o como bioplásticos y/o como polímeros de matriz.

50 Las películas de xiloglucano de la presente invención presentan resistencia a la tracción, deformación hasta la rotura y módulo elástico altamente deseables, junto con baja sensibilidad a la humedad y ausencia de problemas de retrogradación, tal como se observan frecuentemente con el almidón semicristalino. De manera importante, las películas de xiloglucano según la presente invención presentan propiedades ventajosas con respecto a un gran intervalo de humedad relativa, lo que implica utilidad significativa para numerosas aplicaciones industriales y comerciales.

Además, varios de otros polímeros de polisacáridos, por ejemplo los bioplásticos de almidón usados con frecuencia, se degradan térmicamente antes de la transición vítrea, mientras que el xiloglucano, tal como encontraron sorprendentemente los presentes inventores, presenta una estabilidad térmica sustancialmente mayor.

- 5 Adicionalmente, en línea con la presente invención, los procedimientos para obtener las películas de xiloglucano proporcionan un modo fácil de obtener rápidamente películas resistentes, a menudo transparentes y altamente útiles a partir de una fuente natural abundante de polisacárido, lo que significa que la presente invención satisface una necesidad significativa dentro de la técnica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra estructuras parciales representativas de amilosa (A), amilopectina (B) y xiloglucano (C).

- 10 La figura 2 representa gráficamente isotermas de sorción de agua de xiloglucano en comparación con otros polisacáridos diversos.

La figura 3 representa gráficamente el módulo de almacenamiento y la $\tan \delta$ para películas de xiloglucano y m-xiloglucano a 1 Hz.

- 15 La figura 4 muestra el módulo de almacenamiento (A) y la $\tan \delta$ (B) en función de la temperatura y el contenido de glicerol para determinadas películas de xiloglucano plastificadas con glicerol a 1 Hz.

La figura 5 representa gráficamente curvas de esfuerzo de tracción-deformación de películas de xiloglucano acondicionadas a temperatura ambiente y en diferentes atmósferas de humedad relativa.

La figura 6 ilustra curvas de esfuerzo de tracción-deformación de películas de xiloglucano plastificadas con glicerol, (A) secadas a vacío (B) acondicionadas a una HR del 50% y 23 grados C.

- 20 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a películas que comprenden xiloglucano, a procedimientos para preparar películas que comprenden xiloglucano, así como a diversos usos de dichas películas de xiloglucano como por ejemplo material de envasado, capa de barrera, bioplásticos y/o como polímeros de matriz.

- 25 Cuando las características, realizaciones o aspectos de la presente invención se describen en términos de grupos de Markush, un experto en la técnica reconocerá que la invención también puede describirse de ese modo en términos de cualquier elemento individual o subgrupo de elementos del grupo de Markush. El experto en la técnica reconocerá además que la invención también puede describirse de ese modo en términos de cualquier combinación de elementos individuales o subgrupos de elementos de grupos de Markush. Adicionalmente, debe indicarse que las realizaciones y/o características y/o ventajas descritas en el contexto de uno de los aspectos y/o realizaciones de la presente invención también pueden aplicarse, cambiando lo que se deba cambiar, a todos los demás aspectos y/o realizaciones de la invención. Por ejemplo, los plastificantes descritos en relación con un aspecto/realización también pueden aplicarse naturalmente, cambiando lo que se deba cambiar, en el contexto de otros aspectos/realizaciones de la invención, todo según la presente invención *per se*.

- 35 Todas las palabras y abreviaturas usadas en la presente solicitud se interpretarán de modo que tengan el significado que habitualmente se les asigna en la técnica pertinente, a menos que se indique lo contrario. Sin embargo, por motivos de claridad, algunos términos se definen específicamente a continuación.

- 40 Tal como resultará evidente a partir de la descripción y los ejemplos, ha de entenderse que el término "xiloglucano" se refiere a polisacáridos distintos del almidón compuestos por una estructura principal de glucano unido mediante enlace beta(1→4) (como en la celulosa) sustituido con xilosa unida mediante enlace alfa(1→6), que está sustituida parcialmente por residuos de galactosilo unidos mediante enlace beta(1→2). La figura 1 muestra una estructura parcial representativa de amilosa (A), amilopectina (B) y xiloglucano (C). En el contexto de la presente invención, los polímeros de xiloglucano pueden derivar por ejemplo de las semillas de los frutos de tipo vaina marrón del árbol de tamarindo (*Tamarindus indica*). Otras fuentes pueden ser, por ejemplo, la harina obtenida de por ejemplo *Detarium senegalense*, *Afzelia africana* y *Jatoba*. El polímero de xiloglucano es soluble en agua, produciendo una disolución altamente viscosa.

- 45 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una película que comprende xiloglucano, que se caracteriza porque dicha película puede tener: (i) una resistencia a la tracción que puede oscilar entre 20 y 100 MPa a una humedad relativa (HR) del 50%, (ii) una deformación hasta la rotura que puede oscilar entre el 2 y el 10% a una HR del 50%, y (iii) un módulo elástico que puede oscilar entre 1 y 8 GPa a una HR del 50%. En una realización, la resistencia a la tracción puede ser de 45-80 MPa, o de aproximadamente 50-80 MPa, la deformación hasta la rotura puede ser de aproximadamente el 4-8%, y el módulo elástico puede ser de aproximadamente 2,5-5 GPa, todo a una HR del 50%.

En una realización adicional, la película puede tener una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente

100 MPa en el estado seco y/o de al menos aproximadamente 60 MPa a una HR del 15% y/o de al menos aproximadamente 55 MPa a una HR del 74% y/o de al menos aproximadamente 40 MPa a una HR del 92% y/o de al menos aproximadamente 25 MPa a una HR del 99%.

5 Aún en otra realización de la presente invención, la película puede tener una deformación hasta la rotura de al menos el 2% en estado seco y/o de al menos el 3% a una HR del 15% y/o de al menos el 6,5% a una HR del 74% y/o de al menos el 9,2% a una HR del 92% y/o de al menos el 7,5% a una HR del 99%.

En una realización adicional según la presente invención, la película puede tener un módulo elástico de al menos 5,5 GPa en estado seco y/o de al menos 5 GPa a una HR del 15% y/o de al menos 3,7 GPa a una HR del 74% y/o de al menos 2,4 GPa a una HR del 92% y/o de al menos 1,6 GPa a una HR del 99%.

10 Una HR de aproximadamente el 0-75% constituye el intervalo de humedad más importante desde un punto de vista práctico y, tal como puede observarse a partir de los parámetros expuestos anteriormente y a partir de la sección experimental, las películas de xiloglucano de la presente invención presentan resistencia a la tracción, deformación hasta la rotura y módulo elástico altamente deseables en este intervalo, pero también a valores de HR incluso mayores. Además, tal como puede observarse a partir de la figura 2, el contenido de humedad en equilibrio de las
15 películas de xiloglucano según la presente invención es mucho menor que para las películas basadas en almidón, debido potencialmente al menor número de grupos hidroxilo en el polímero de xiloglucano, lo que implica ventajas adicionales en comparación con las películas que contienen almidón. Adicionalmente, las propiedades mecánicas de las películas de xiloglucano parecen resultar sustancialmente menos afectadas por la humedad que las propiedades mecánicas de por ejemplo las películas basadas en almidón, aunque las comparaciones directas son difíciles de
20 llevar a cabo.

Las películas de xiloglucano de la presente invención presentan propiedades claramente superiores en comparación con la mayoría de otras películas basadas en polisacárido. Por ejemplo, a una HR del 50% y 23 grados C, la humedad en estado estacionario es de solo el 10%, aproximadamente un 35% menor que para el almidón. Además, en las mismas condiciones, el módulo de Young es de hasta 4,3 GPa y la resistencia máxima es de 60 MPa, y la
25 deformación hasta la rotura es del 5%. Estas propiedades son muy altas para un polímero, y al menos tan altas como para la amilosa pura extraída del almidón, aunque está ausente el problema de retrogradación con la amilosa semicristalina. Además, en la práctica, la amilosa casi siempre está presente junto con amilopectina, que disminuye el rendimiento mecánico, aumenta la adsorción de humedad y da como resultado una estabilidad térmica menor. Por consiguiente, las películas de xiloglucano dadas a conocer por los presentes inventores poseen claramente
30 propiedades superiores que la mayoría de películas de polisacárido en uso industrial actualmente.

Los inventores tras la presente invención han descubierto sorprendentemente que las propiedades térmicas y mecánicas del xiloglucano son altamente ventajosas, por ejemplo en comparación con las propiedades de otros
35 polímeros de polisacárido utilizados con frecuencia, tales como el almidón (o sus componentes amilosa y amilopectina) y la celulosa. La amilosa y la amilopectina, por ejemplo, se degradan térmicamente antes de la transición vítrea, mientras que el xiloglucano presenta una estabilidad térmica sustancialmente mayor.

Todas las películas de xiloglucano de la presente invención, es decir, tanto las películas que comprenden plastificantes como las películas de xiloglucano nativas, poseen excelentes propiedades de formación de película y de película *per se*, presentando valores deseables para parámetros tales como resistencia a la tracción, módulo elástico y deformación hasta la rotura. Sin querer restringirse a ninguna teoría particular, se supone que las fuertes interacciones intramoleculares y el bajo volumen libre contribuyen a las propiedades ventajosas presentadas por el
40 xiloglucano.

En una realización según la presente invención, las películas de xiloglucano comprenden sólo xiloglucano y esencialmente ningún otro componente (por ejemplo plastificantes y/o otros polisacáridos distintos de xiloglucano). Por tanto, la presente invención también se refiere a películas de xiloglucano sustancialmente desprovistas en su
45 totalidad de otros componentes, pero que todavía mantienen propiedades superiores con respecto al módulo elástico, la deformación hasta la rotura y la resistencia a la tracción. Las ventajas adicionales asociadas con películas que comprenden solo xiloglucano, es decir, películas esencialmente desprovistas en su totalidad de componentes añadidos intencionadamente a dichas películas, se refieren a la facilidad de preparación, el riesgo reducido de que componentes adicionales se liberen de las películas, etc.

50 En una realización adicional según la presente invención, pueden eliminarse, al menos parcialmente los residuos de galactosa del xiloglucano. La eliminación puede efectuarse a través del uso de digestión enzimática, por ejemplo tratamiento con beta-galactosidasa, por ejemplo usando beta-galactosidasa de *Aspergillus oryzae*. La eliminación del residuo de galactosa puede dar como resultado propiedades de película ventajosas, pero también puede ayudar a la formación de las películas de xiloglucano.

55 Aún en otra realización, la película comprende al menos un plastificante, que puede estar presente en la película con el fin de optimizar las propiedades de la película *per se*, así como de facilitar el procesamiento y la producción. El al menos un plastificante puede seleccionarse del grupo que comprende glicerol, sorbitol, urea, polietilenglicol, sacarosa, glucosa, fructosa, xilosa, agua, y cualquier combinación de los mismos. En una realización adicional, el al

menos uno puede estar presente en una concentración que oscila entre el 1% en peso seco y el 99% en peso seco, lo más preferiblemente en el 10-40% en peso seco. Los plastificantes utilizados en el contexto de la presente invención pueden proporcionar ventajas en relación, por ejemplo, con la resistencia a la tracción, el módulo elástico y la deformación hasta la rotura. El glicerol, por ejemplo, plastifica el xiloglucano a un contenido de sólo el 10% en peso, y la deformación hasta la rotura aumenta con la plastificación. El agua, al igual que el resto de los plastificantes, es eficaz plastificando xiloglucano a diferentes concentraciones, lo que implica que el sistema es muy flexible y se optimiza fácilmente con respecto a, por ejemplo, diversas propiedades físicas que usan diferentes plastificantes o diferentes combinaciones de plastificantes.

El peso molecular promedio en peso (M_w) del xiloglucano puede oscilar, en una realización adicional en línea con la presente invención, entre aproximadamente 10.000 g/mol (10 kDa) y aproximadamente 3.000.000 g/mol (3 MDa), preferiblemente entre aproximadamente 50 kDa y aproximadamente 3 MDa. El peso molecular del xiloglucano confiere determinadas propiedades a la película, y el peso molecular puede seleccionarse por tanto dependiendo de las propiedades deseadas y de las aplicaciones futuras de la película de xiloglucano. Las propiedades fisicoquímicas inherentes del polímero de xiloglucano hacen que el xiloglucano sea altamente soluble en agua fría y otras disoluciones acuosas, incluso a un peso molecular relativamente alto (por ejemplo de alrededor de 2,5 MDa). Como resultado, las propiedades de las películas de xiloglucano pueden controlarse y modularse ampliamente sólo variando el peso molecular.

En una realización adicional, las películas de xiloglucano según la presente invención pueden tener, cuando el grosor de la película es de aproximadamente 50 micrómetros, una transmitancia a una longitud de onda de 600 nm de al menos el 80%, preferiblemente de al menos el 90%, lo que significa que dicha película presenta una transparencia sumamente ventajosa. El valor de transmitancia describe la transparencia de la película, y numerosas ventajas sustanciales están asociadas con las películas de xiloglucano transparentes de la presente invención como resultado de su alto nivel de transmitancia.

Aún en una realización adicional según la presente invención, la película de xiloglucano puede comprender además alginato o carboximetilcelulosa (CMC), con el fin de mejorar potencialmente las propiedades relacionadas con la formación de película y la tenacidad. La cantidad de CMC puede estar por ejemplo en el intervalo de desde aproximadamente el 1% en peso y el 99% en peso, preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso. Según la presente invención, una película de xiloglucano que comprende el 20% en peso de CMC puede presentar una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 101 MPa, una deformación por tracción a la rotura de al menos aproximadamente el 20% y un módulo elástico de al menos aproximadamente 4,7 GPa.

La presente invención se refiere además a procedimientos para obtener películas según los aspectos y realizaciones descritos anteriormente. El procedimiento comprende las etapas de disolver xiloglucano en disolvente acuoso y formar una película a través de la evaporación del disolvente acuoso. En una realización adicional, la concentración del xiloglucano disuelto en el disolvente acuoso es de entre el 0,05% en peso seco y el 10% en peso seco.

En una realización adicional, la segunda etapa de formar una película a través de la evaporación del disolvente acuoso puede llevarse a cabo usando colada de película, colada por disolvente y/o recubrimiento sobre materiales de sustrato seleccionados del grupo que comprende vidrio, polímero, metal, papel, y cualquier combinación de los mismos.

Según una realización adicional de la presente invención, al menos un plastificante puede disolverse en el disolvente acuoso, con el fin de facilitar el procesamiento. El plastificante puede disolverse en el disolvente acuoso antes de, después de o simultáneamente con el xiloglucano. En una realización adicional, la etapa de disolver el xiloglucano en el disolvente acuoso puede llevarse a cabo a entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 100°C, preferiblemente a aproximadamente 20-60°C. Aún en otra realización, la etapa de disolver xiloglucano en el disolvente acuoso puede llevarse a cabo durante entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 48 horas, preferiblemente aproximadamente 1-3 horas.

Un aspecto adicional según la presente invención se refiere a un producto que puede obtenerse mediante los procedimientos descritos anteriormente en el presente documento.

Aún en un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de una película que comprende xiloglucano tal como se describió anteriormente en el presente documento en un material de envasado y/o como capa de barrera y/o como bioplástico y/o como polímero de matriz.

Ejemplos

Purificación de xiloglucano

Se obtuvo xiloglucano, que contenía un 5-10% de impurezas, de Innovasynth Technologies Ltd. (India). Se preparó una disolución de xiloglucano al 0,5% en peso seco, entre otros, en agua destilada. Se agitó mecánicamente la disolución a 60 grados C durante 2 h. Se retiró la fracción de proteína insoluble en agua mediante centrifugación a 4500 rpm durante 30 min, seguido por filtración con un embudo Buchner usando filtros de microfibras de vidrio (Whatman GF/A, tamaño de poro, 1,6 micrómetros). Se liofilizó la disolución de filtrado para obtener xiloglucano puro

para experimentos adicionales.

Modificación enzimática de xiloglucano

Con el fin de estudiar el efecto del residuo de galactosa en las cadenas laterales de xiloglucano, la galactosa se eliminó parcialmente mediante el uso de beta-galactosidasa (de *Aspergillus oryzae*, Sigma Aldrich). La digestión se llevó a cabo mezclando el 3% en peso de disolución acuosa de xiloglucano que contenía 10 g de xiloglucano con el 1% en peso de disolución acuosa de enzima que contenía 500 mg de beta-galactosidasa a 30 grados C. Se ajustó el pH de la mezcla a 4,5 con tampón de acetato de sodio 0,1 M. Se terminó la reacción tras 18 h calentando a 90 grados C durante 30 min para desactivar la enzima. Se purificó el xiloglucano modificado (m-xiloglucano) mediante precipitación en etanol y se secó en un horno de vacío a 50 grados C durante 24 h. Con el fin de cuantificar el contenido de galactosa, se hidrolizaron completamente las muestras de xiloglucano y m-xiloglucano usando digestión con endoglucanasa en tampón de acetato de sodio 50 mM a pH 5 y 37 grados C durante 24 h. Se realizó el análisis de los azúcares constituyentes mediante cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento con detección amperométrica pulsada (HPLC-PAD) usando una columna Dionex Carbopac PA100 en un sistema de HPLC Dionex ICS-3000 controlado por el software Chromelion, versión 6.80 (Dionex). Se usó un programa de gradiente optimizado para el análisis simultáneo de todos los azúcares constituyentes. Se calculó la razón de eliminación de galactosa a partir de la cantidad de residuo de galactosa restante dividido entre la cantidad de residuo de galactosa original.

Colada de película

Se prepararon disoluciones acuosas de aproximadamente el 0,5-10% en peso de xiloglucano disolviendo el xiloglucano purificado en agua a aproximadamente 20-60 grados C durante entre aproximadamente 1 minuto y 24 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente y desgasificar, se coló la disolución uniformemente en un molde de teflón. Las películas con un grosor de aproximadamente 60 micrómetros se desprendieron del molde de teflón tras un secado con aire limitado en condiciones ambientales durante 3-4 días. Posteriormente, las películas se secaron en un horno de vacío a 50 grados C durante la noche antes de la caracterización adicional. Las películas de m-xiloglucano se prepararon de la misma manera. Con el fin de estudiar el efecto plastificante del glicerol, se añadieron diferentes cantidades de glicerol en el intervalo del 5 al 40% en peso se mezclaron con xiloglucano usando agitación magnética antes de la colada de película. También se evaluaron otros plastificantes tales como sorbitol, maltitol, polietilenglicol (PEG) y urea.

Sorción de agua

Se usó un instrumento de sorción dinámica de vapor (DVS) de Surface Measurement Systems para determinar las isothermas de sorción de agua en diferentes atmósferas de humedad. En primer lugar se secaron películas de xiloglucano y m-xiloglucano en la célula de DVS, y entonces se aumentó la humedad relativa (HR) en la célula de DVS en etapas desde el estado seco hasta el 95%. Se pesaron las muestras en diferentes atmósferas de humedad cuando se había alcanzado el punto de saturación. Se calculó el contenido de humedad (M) a un nivel de HR particular con respecto a una base seca (o peso total), tal como se indica mediante la fórmula a continuación

$$M = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$

donde M es el contenido de humedad (%) de material, Ww es el peso de la muestra en la célula de DVS cuando el contenido de agua ha alcanzado la condición de estado estacionario, y Wd es el peso de la muestra seca. Con el fin de analizar el efecto de la humedad ambiental sobre las propiedades mecánicas, se cortaron películas de xiloglucano nativas y plastificadas en tiras con una anchura de 5 mm y se almacenaron en desecadores cerrados sobre varias disoluciones de sal a 23 grados C durante una semana. Las disoluciones de sal saturadas usadas (con su HR correspondiente a 23 grados C) fueron LiCl (15%), NaClO3 (74%) y KHSO4 (92%), tal como se especifica en la norma ASTM E104-85. Se obtuvo un 100% de HR usando un recipiente cerrado que contenía agua en su interior. Las tiras de muestra mantenidas en diferentes condiciones de humedad se sometieron inmediatamente a prueba una vez que se sacaron de los desecadores.

Análisis mecánico dinámico (DMTA)

Se realizaron mediciones de DMTA en un analizador mecánico dinámico (TA Instruments Q800) que funciona en modo de tracción. Las dimensiones típicas de la muestra fueron 15 * 5 * 0,06 mm³. La frecuencia y la amplitud de la medición se mantuvieron a 1 Hz y 15 mm, respectivamente. A una deformación nominal del 0,02%, se realizó una exploración de temperatura en el intervalo de 25-300 grados C a la velocidad de calentamiento de 3 grados C por minuto bajo una atmósfera de aire. Todas las muestras se precalentaron hasta 105 grados C durante 20 min para eliminar cualquier humedad residual en el material. Se determinó la transición vítrea observando la temperatura de del pico de tan δ y la temperatura a la que cambia la pendiente en el módulo (la intersección entre la pendiente más pronunciada y la pendiente del módulo vítreo).

Ensayos de tracción

Se midieron las propiedades mecánicas de películas de xiloglucano, m-xiloglucano y xiloglucano plastificado, secadas a vacío y acondicionadas, usando una máquina de ensayo Instron 4301 en modo de tracción con una célula de carga de 100 N. Los especímenes fueron tiras rectangulares finas (60 * 5 mm²) y la longitud del indicador fue de 40 mm. Se registraron las curvas de esfuerzo-deformación de muestras de espécimen a temperatura ambiente y el 50% de HR a una velocidad de deformación del 10% por min. Se sometieron a ensayo al menos seis especímenes de cada muestra y se registraron los resultados para aquellos especímenes que no muestran fallo prematuro en la superficie de la mordaza. Se representaron gráficamente las curvas de esfuerzo-deformación, y se determinó el módulo de Young (E) a partir de la pendiente de la región de bajo esfuerzo en las proximidades de la deformación del 0,05%. Se promediaron los datos de tracción mecánica en al menos cuatro especímenes.

10 Resultados: películas de xiloglucano y xiloglucano modificado

La colada de películas de polisacárido a partir de disolución acuosa a menudo supone un reto. Por ejemplo, el xilano extraído de álamo forma películas frágiles, lo más probablemente debido a la baja masa molar. Lo mismo ocurre en el caso de otras hemicelulosas donde es necesaria una cantidad de carga de plastificante indeseable para formar películas de calidad aceptable. En cambio, todas las películas de xiloglucano coladas según la presente invención (control de xiloglucano nativo, xiloglucano modificado con enzimas y xiloglucano plastificado) muestran excelentes características de formación de película. Las películas coladas eran altamente robustas desde el punto de vista mecánico, altamente transparentes y uniformemente lisas y planas. Esto podría atribuirse parcialmente a la alta masa molar del xiloglucano, de alrededor de 2,5 MDa. Pese a la alta masa molar, el xiloglucano muestra un alto grado de disolución en agua fría. Los difractogramas de rayos X de películas de xiloglucano nativo y xiloglucano plastificado presentan un amplio halo centrado en $2\theta = 19,5$, lo que confirma la naturaleza completamente amorfa del xiloglucano. El xiloglucano modificado enzimáticamente (m-xiloglucano), en el que se eliminó el 25-30% de la galactosa, mostró gelificación a la concentración de alrededor del 1% en peso, tal como se indica por los cambios de turbidez visual y por los cambios de absorción usando espectroscopía ultravioleta-visible.

Propiedades higrotérmicas

25 En la figura 2 se presentan isotermas de sorción de humedad para xiloglucano nativo y m-xiloglucano en comparación con almidón de maíz ceroso y almidón de patata. Resulta evidente a partir de la figura 2 que el contenido de humedad en equilibrio de las películas de xiloglucano es mucho menor que el de los almidones en el intervalo de humedad relativa muy importante desde el punto de vista práctico del 0-70%. Esto también se confirma mediante comparaciones con datos de amilosa y amilopectina puras publicados anteriormente. En la figura 3 se presentan los datos del análisis de DMTA para xiloglucano y m-xiloglucano en forma de representaciones gráficas del módulo de almacenamiento (E') y la $\tan \delta$ frente a la temperatura. El xiloglucano y el m-xiloglucano mantienen un módulo de almacenamiento de alrededor de 6 GPa desde temperatura ambiente hasta 250 grados C donde los xiloglucanos comienzan a ablandarse. La amilosa y la amilopectina se degradan térmicamente antes de la transición vítrea y, aparentemente, el xiloglucano es mucho más estable a este respecto, aunque no está claro el motivo para la estabilidad térmica mayor en comparación con la amilosa. Las pequeñas diferencias en la figura 3 entre el xiloglucano y el m-xiloglucano son difíciles de interpretar en términos moleculares. La reducida altura de pico de $\tan \delta$ para el m-xiloglucano indica que una fracción de volumen más pequeña del polímero contribuye a la transición vítrea. De manera similar, en la figura 4 se presentan los datos de DMTA correspondientes para películas de xiloglucano plastificadas con glicerol. Para el glicerol al 10,4% en peso, se observa que el cambio descendente esperado en T_g es pequeño y se añaden moléculas de glicerol altamente solubles. En la figura 4(a) puede observarse claramente el comienzo de la meseta del estado gomoso a partir de la curva de módulo de almacenamiento.

La "transición vítrea" es mucho más gradual y no se alcanza una meseta del estado gomoso, lo que puede observarse a partir de la figura 4(B). Además, el comienzo de la relajación mecánica a aproximadamente 260 grados C es la transición vítrea de xiloglucano. Esto es más alto que los valores de T_g estimados con frecuencia para amilosa y amilopectina. La T_g de la amilopectina y la amilosa secas es de alrededor de 230 grados C basado en la extrapolación de las temperaturas de transición vítrea de malto-oligosacáridos y en la extrapolación de datos para mezclas de polisacárido/plastificante. En efecto, la T_g del almidón seco es experimentalmente inaccesible debido a la degradación térmica antes de la transición. En el estado plastificado, la razón de amilosa/amilopectina influye fuertemente en el comportamiento de transición vítrea de los sistemas de almidón. Los productos que contienen una cantidad mayor de amilopectina (por ejemplo, maíz ceroso) tienen mayores T_g que los materiales con menos amilopectina. En la tabla 1 se notifican los valores de T_g de muestras de xiloglucano plastificado.

Contenido de glicerol (% p/p)	T_g^a (°C)	Pico de $\tan \delta$ (°C)
0	257	261
10.4	199	224
16,5	166	200
28	158	202
42	161	193

^aBasado en $E' = f(T)$.

Tabla 1. Temperaturas que caracterizan la relajación mecánica en películas de XG-glicerol observadas en

mediciones dinámicas a 1 Hz.

Propiedades mecánicas en carga de tracción uniaxial

5 El uso de xiloglucano en bioplásticos industriales y aplicaciones de biomateriales compuestos significaría la exposición a condiciones ambientales y a una determinada humedad relativa. Por tanto, es importante caracterizar el efecto de la humedad adsorbida (véase la figura 2) sobre el comportamiento de esfuerzo-deformación del xiloglucano. Se acondicionaron los especímenes a las condiciones de estado estacionario. En la figura 5, se presentan curvas de esfuerzo-deformación para películas de xiloglucano sometidas a diferentes humedades relativas a temperatura ambiente. En la tabla 2 se resumen los datos para la resistencia a la tracción, la deformación hasta la rotura y el módulo elástico de determinadas películas de xiloglucano.

Condición de la muestra	Resistencia a la tracción, MPa	Deformación hasta la rotura, %	Módulo elástico, GPa
Secada a vacío	114 (12,0)	2,7 (0,6)	5,95 (0,83)
15% de HR (4% de H ₂ O)	64 (5,6)	6,6 (3,6)	5,07 (0,24)
74% de HR (17% de H ₂ O)	56 (3,1)	6,4 (0,5)	3,67 (0,23)
92% de HR (31% de H ₂ O)	45 (4,7)	9,2 (0,7)	2,36 (0,71)
99% de HR (aprox. 4% de H ₂ O)	28 (6,4)	7,5 (1,1)	1,63 (0,31)

10 Tabla 2. Propiedades mecánicas de determinado xiloglucano plastificado usando datos obtenidos de ensayos de tracción (los valores entre paréntesis son errores estándar).

15 La figura 5 y la tabla 2 presentan los efectos, a medida que se absorbe la humedad, sobre el comportamiento de esfuerzo-deformación de determinadas películas de xiloglucano. Aunque las comparaciones directas son difíciles, las propiedades mecánicas del xiloglucano parecen ser mucho menos sensibles a la humedad que las del almidón. Hay dos motivos para esto. El contenido de humedad del xiloglucano es menor que el del almidón a una humedad relativa similar, véase la figura 2. Además, el comportamiento mecánico es menos sensible a la presencia de humedad, tal como se indica por el comportamiento de los especímenes en la figura 5 expuestos a altas humedades relativas. La alta masa molar y los enmarañamientos físicos asociados constituyen una ventaja, y es posible que las interacciones intermoleculares entre las moléculas de xiloglucano todavía sean bastante altas pese a la presencia de la humedad adsorbida. En sistemas de almidón altamente plastificados, la sensibilidad de las propiedades mecánicas a la humedad adsorbida es muy alta. En la figura 6 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de películas de xiloglucano plastificadas seleccionadas y en la tabla 3 se resumen sus datos de propiedades mecánicas.

Contenido de glicerol, % en peso	Condición de la muestra	Resistencia a la tracción, MPa	Deformación hasta la rotura, %	Módulo de Young, GPa
0	Secada a vacío	114 (12,0)	2,7 (0,6)	5,95 (0,8)
0	HR del 50%	61 (8,6)	4,8 (3,6)	4,30 (0,2)
10	Secada a vacío	102 (2,8)	2,5 (0,1)	5,12 (0,4)
10	HR del 50%	49 (0,1)	7,2 (1,0)	2,53 (0,2)

25 Tabla 3. Propiedades mecánicas de XG plastificado determinadas a partir de ensayos de tracción (los valores entre paréntesis son errores estándar).

30 A la HR del 55% HR, figura 6(B), el efecto del 10% en peso de glicerol es muy favorable con ductilidad aumentada, mientras que la resistencia y el módulo son todavía de hasta 50 MPa y 2,5 GPa, respectivamente. Esta plastificación favorable con bajo contenido de glicerol es bastante interesante, puesto que se ha notificado que la deformación hasta la rotura de la amilosa disminuía tras la adición del 9% en peso de glicerol, siendo el motivo probablemente la antiplastificación de los almidones con bajo contenido de glicerol. Bajo alta carga de plastificante, como comparación específica, las películas de amilosa con un 30% en peso de glicerol muestran una resistencia a la tracción de 10 MPa. La película de amilopectina correspondiente plastificada con el 30% en peso de glicerol ha perdido completamente su resistencia. Mientras, incluso con un contenido de glicerol del 40% en peso, el xiloglucano plastificado muestra una resistencia sustancial. La resistencia a la tracción puede ser aproximadamente un 10% mayor para el m-xiloglucano, aunque los mecanismos moleculares para esta potenciación no están claros. Los biopolímeros también se plastificaron satisfactoriamente un 30% en peso de glicerol.

REIVINDICACIONES

1. Película que consiste en xiloglucano, y opcionalmente al menos un plastificante en una concentración que oscila entre el 1% en peso seco y el 10% en peso seco, caracterizada porque dicho xiloglucano tiene un peso molecular que oscila entre 50.000 g/mol y 3.000.000 g/mol y porque dicha película tiene:
 - 5 (i) una resistencia a la tracción de 45-80 MPa,
 - (ii) una deformación hasta la rotura del 4-8%, y
 - (iii) un módulo elástico de 2,5-5 GPa,
 cuando se determinan usando un espécimen de 60 x 5 mm² en una máquina de ensayo de tracción con una célula de carga de 100 N, a temperatura ambiente, humedad relativa (HR) del 50% y a una velocidad de deformación del 10% por min.
- 10 2. Película según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha película tiene una resistencia a la tracción de al menos 100 MPa en estado seco y/o de al menos 60 MPa a una HR del 15% y/o de al menos 55 MPa a una HR del 74% y/o de al menos 40 MPa a una HR del 92% y/o de al menos 25 MPa a una HR del 99%.
- 15 3. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha película tiene una deformación hasta la rotura de al menos el 2% en estado seco y/o de al menos el 3% a una HR del 15% y/o de al menos el 6,5% a una HR del 74% y/o de al menos el 9,2% a una HR del 92% y/o de al menos el 7,5% a una HR del 99%.
- 20 4. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha película tiene un módulo elástico de al menos 5,5 GPa en estado seco y/o de al menos 5 GPa a una HR del 15% y/o de al menos 3,7 GPa a una HR del 74% y/o de al menos 2,4 GPa a una HR del 92% y/o de al menos 1,6 GPa a una HR del 99%.
5. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha película comprende al menos un plastificante.
- 25 6. Película según la reivindicación 5, caracterizada porque dicho al menos un plastificante se selecciona del grupo que comprende glicerol, sorbitol, urea, polietilenglicol, sacarosa, glucosa, fructosa, xilosa, agua, y cualquier combinación de los mismos.
7. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que una muestra de dicha película que tiene un grosor de 50 micrómetros tiene una transmitancia a 600 nm de al menos el 80%, preferiblemente de al menos el 90%.
- 30 8. Procedimiento para obtener una película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
 - (i) disolver xiloglucano en disolvente acuoso, y
 - (ii) formar una película a través de la evaporación de dicho disolvente acuoso.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la concentración del xiloglucano disuelto en dicho disolvente acuoso es de entre el 0,05% en peso seco y el 10% en peso seco.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, caracterizado porque la etapa (ii) se lleva a cabo usando colada de película, colada por disolvente y/o recubrimiento sobre materiales de sustrato seleccionados del grupo que comprende vidrio, polímero, metal, papel, y cualquier combinación de los mismos.
- 40 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, caracterizado porque se disuelve al menos un plastificante en dicho disolvente acuoso antes de, después de o simultáneamente con xiloglucano.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, caracterizado porque la etapa (i) se lleva a cabo a entre 5°C y 100°C, preferiblemente a 20-60°C.
- 45 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, caracterizado porque la etapa (i) se lleva a cabo durante entre 1 minuto y 48 horas, preferiblemente 1-3 horas.
14. Producto que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-13.
15. Uso de una película que comprende xiloglucano según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en un

material de envasado y/o como capa de barrera y/o como bioplástico y/o como polímero de matriz.

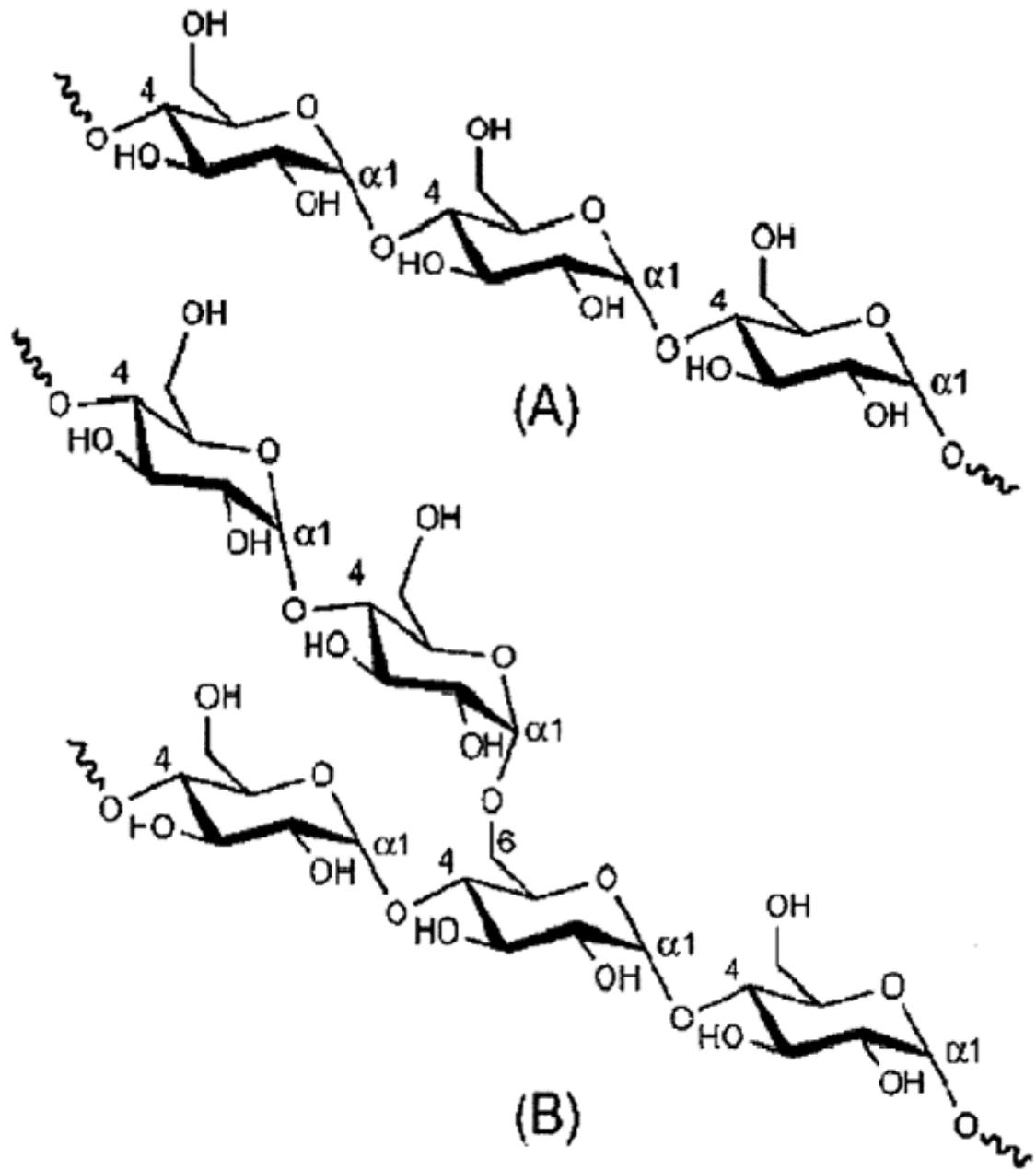


FIGURA 1

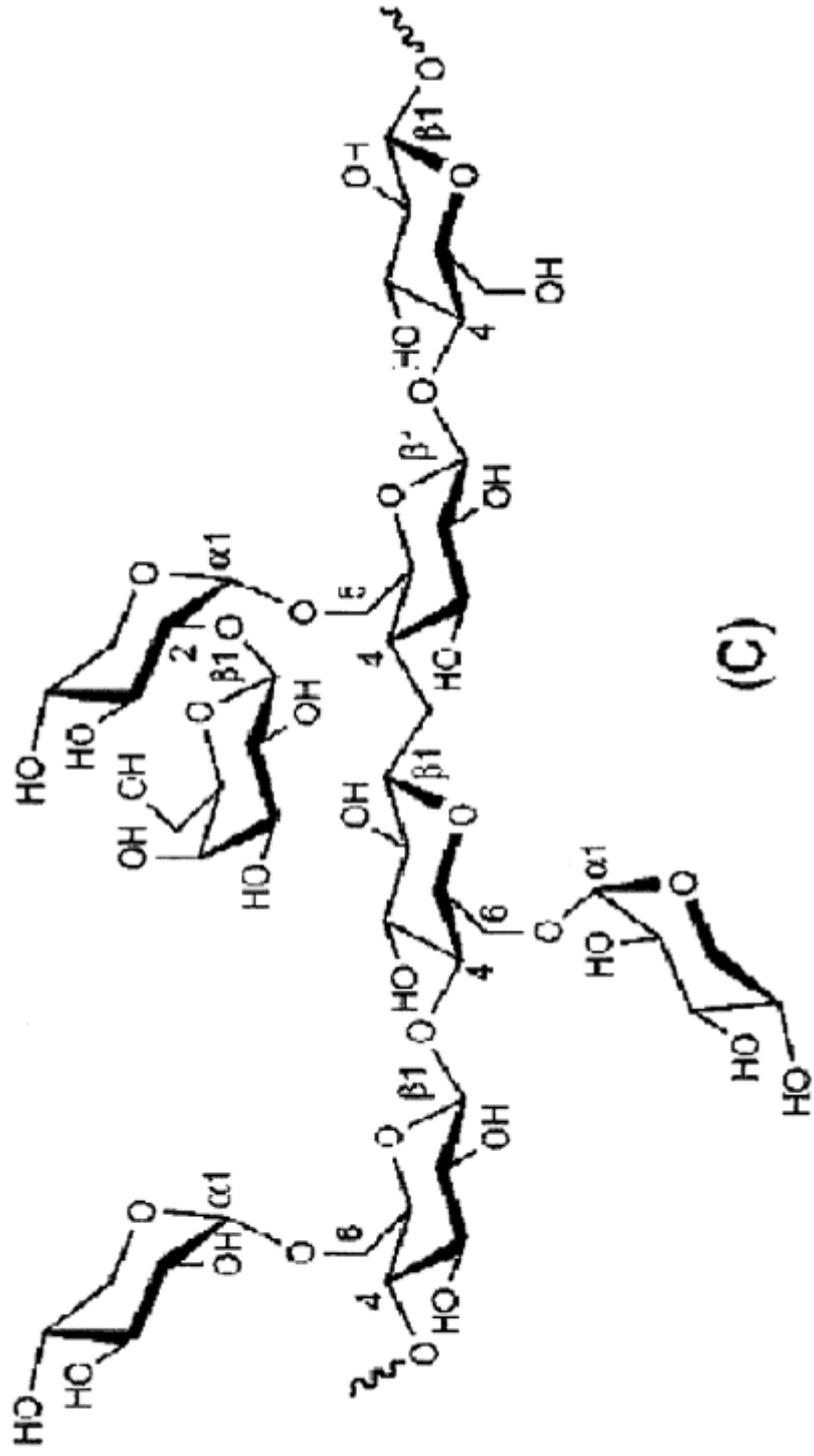


FIGURA 1

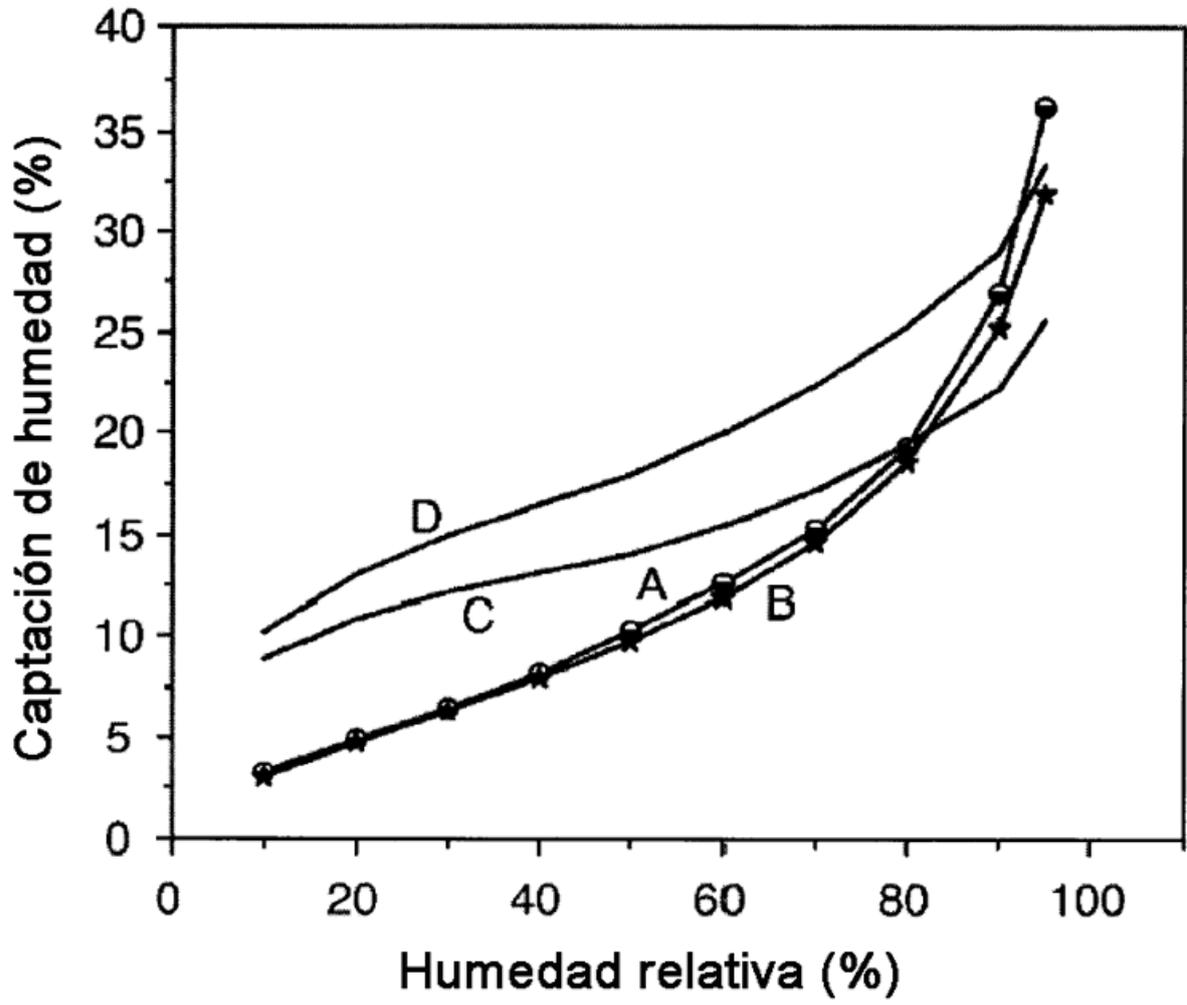


FIGURA 2

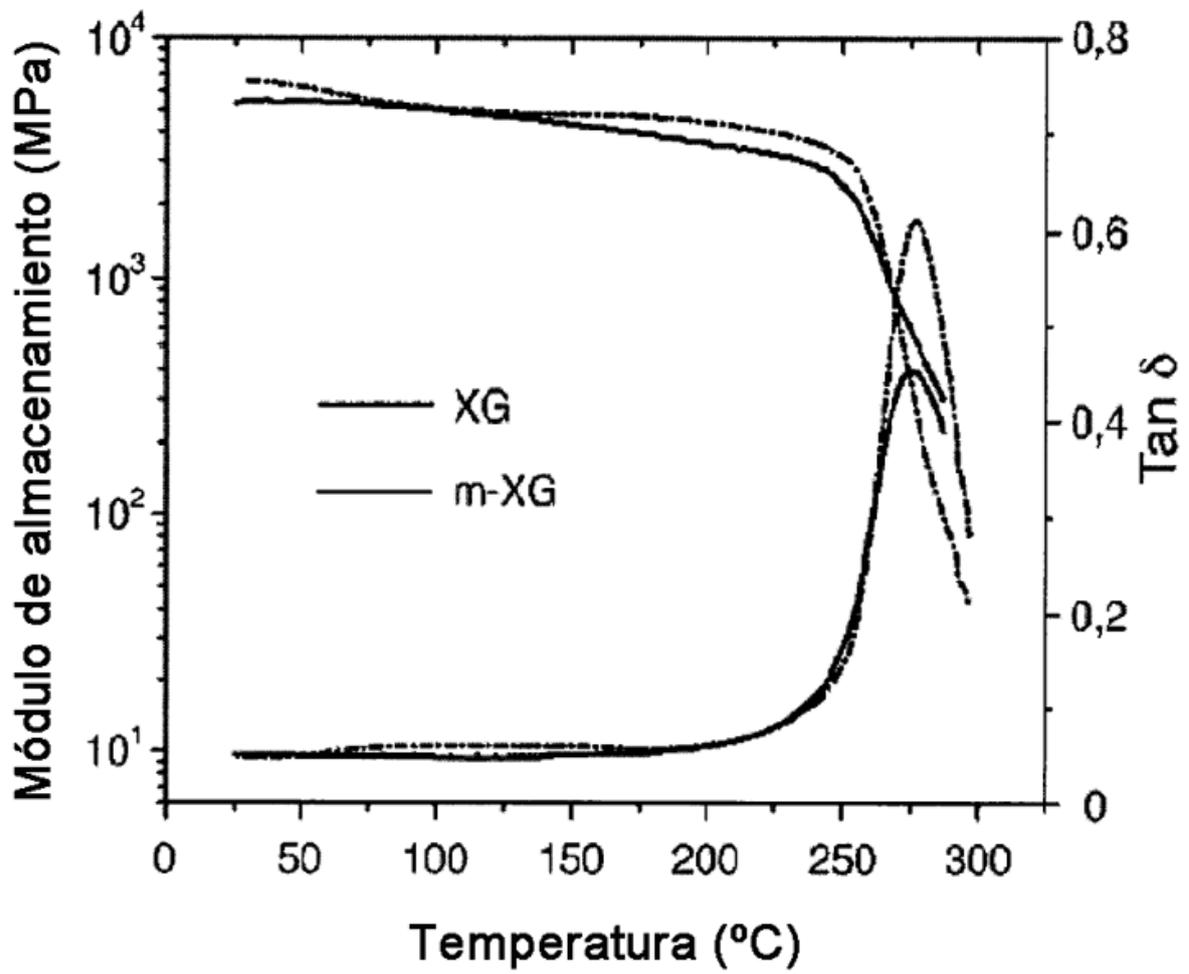


FIGURA 3

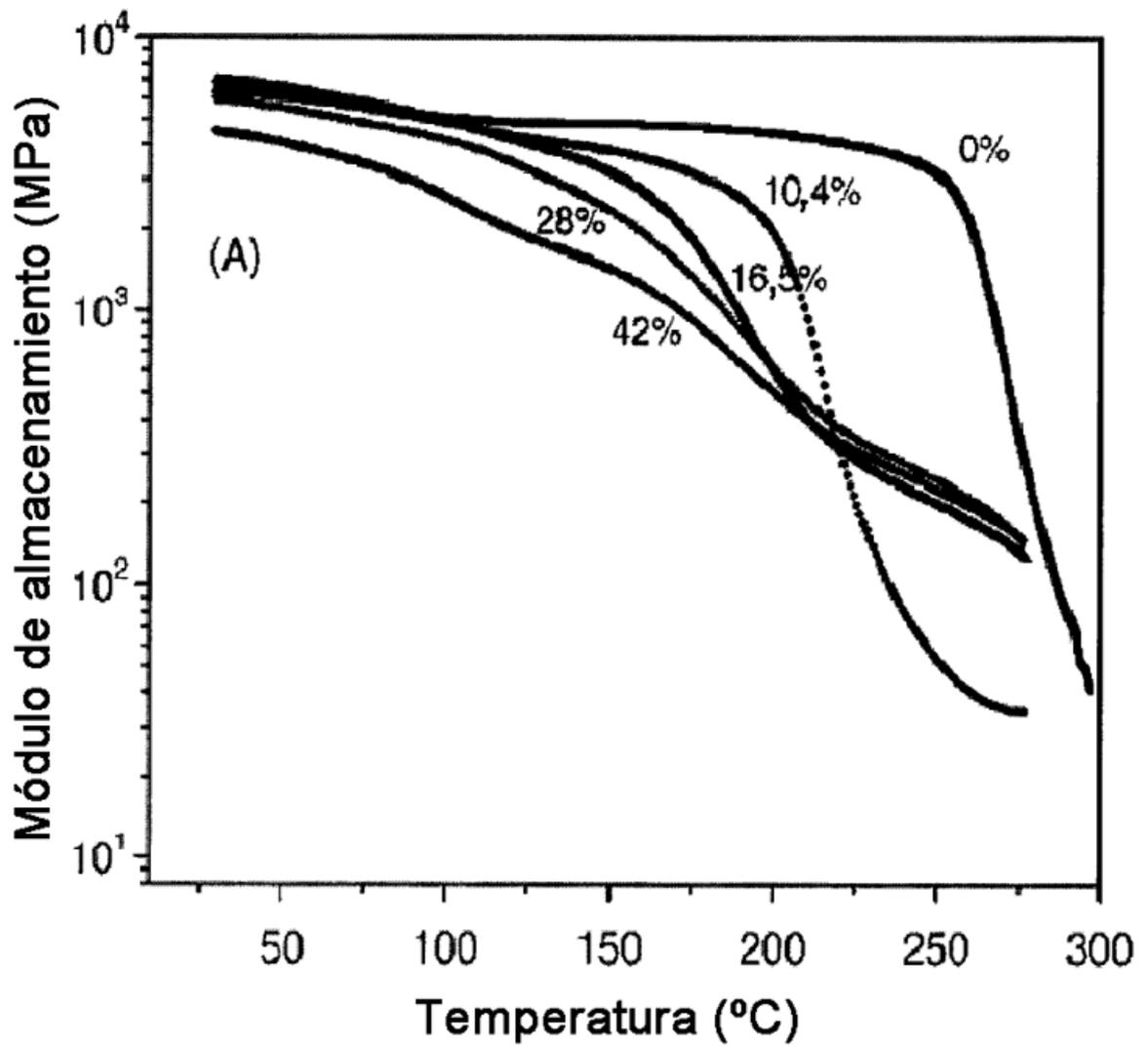


FIGURA 4 A

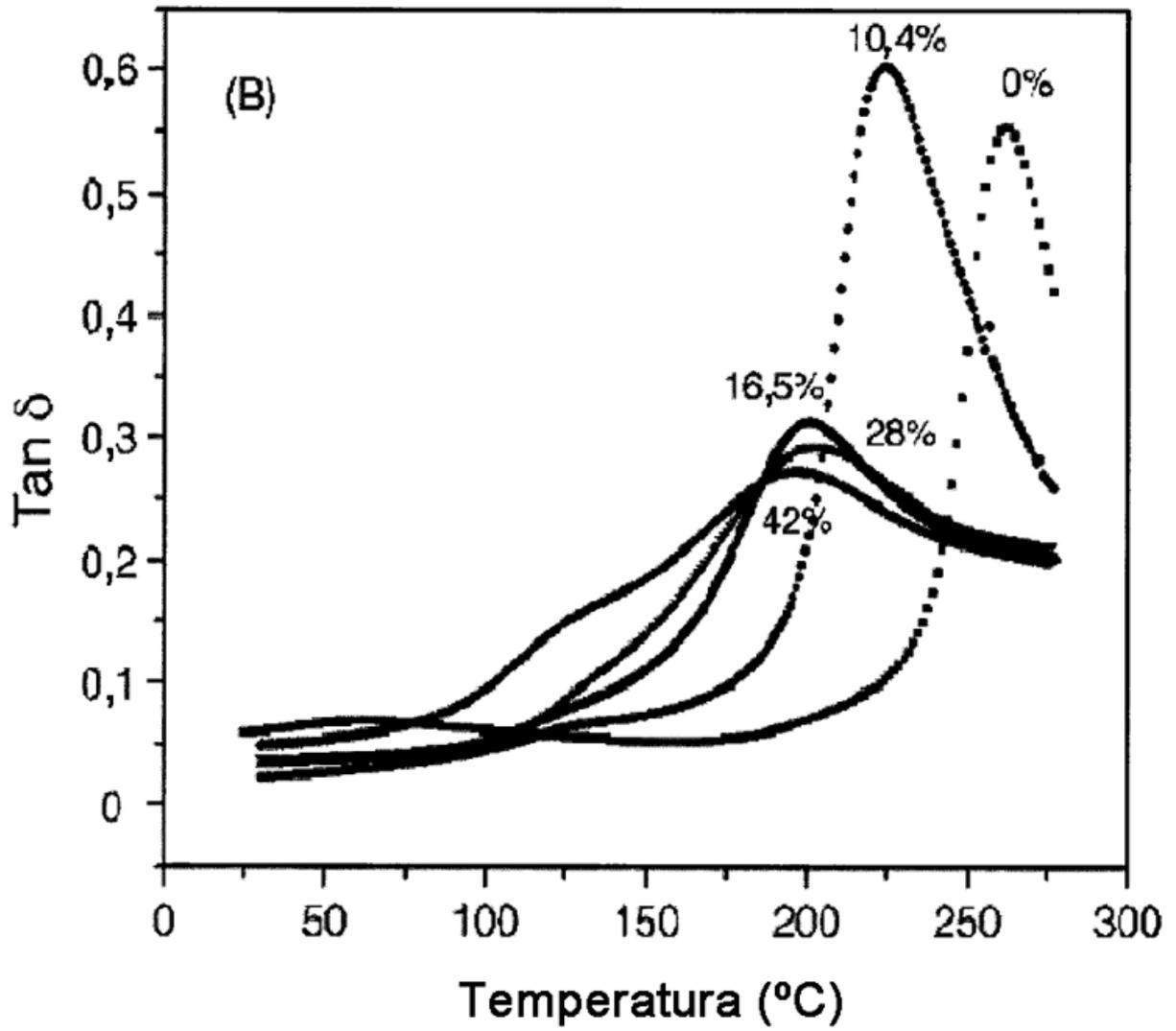


FIGURA 4 B

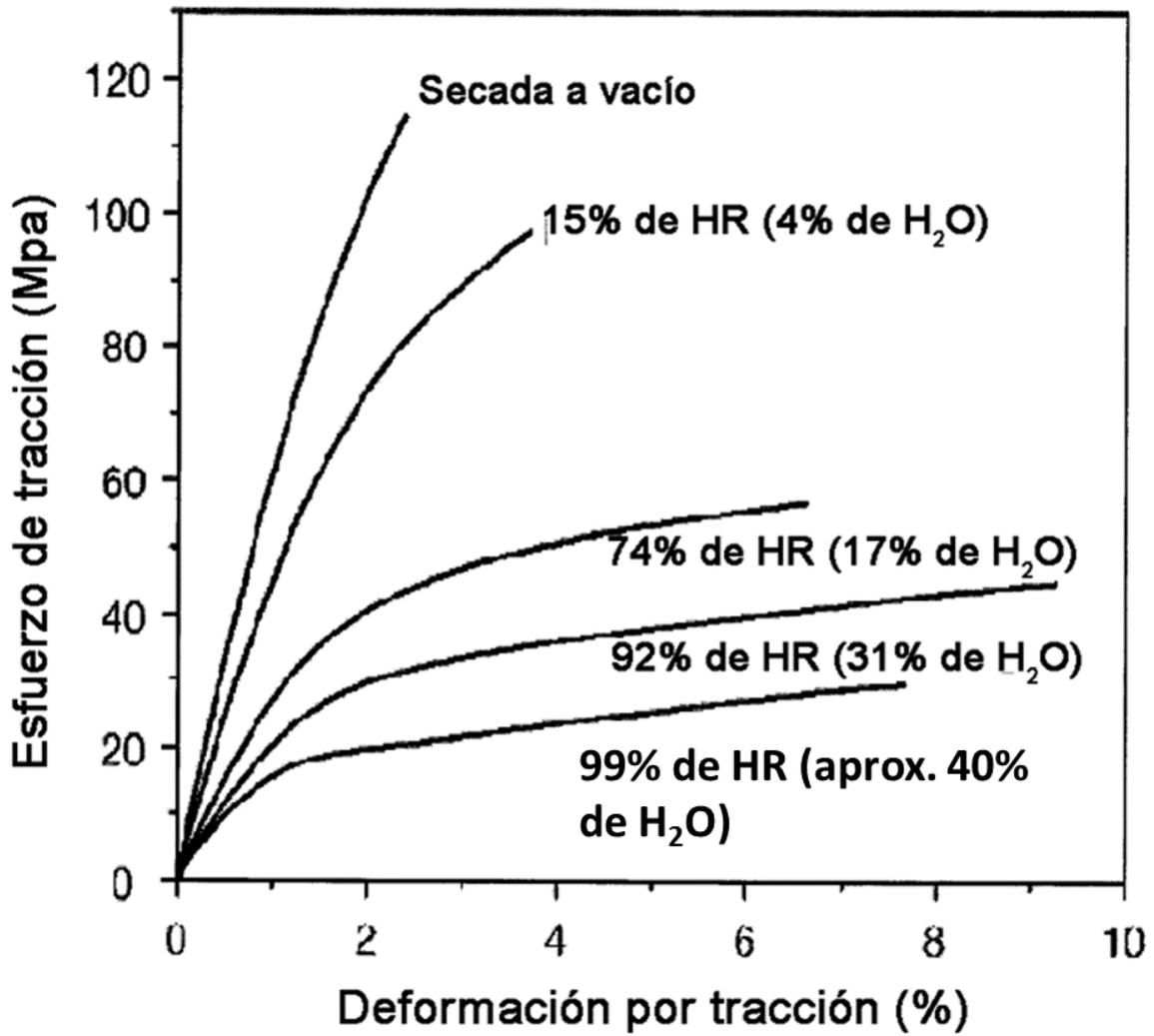


FIGURA 5

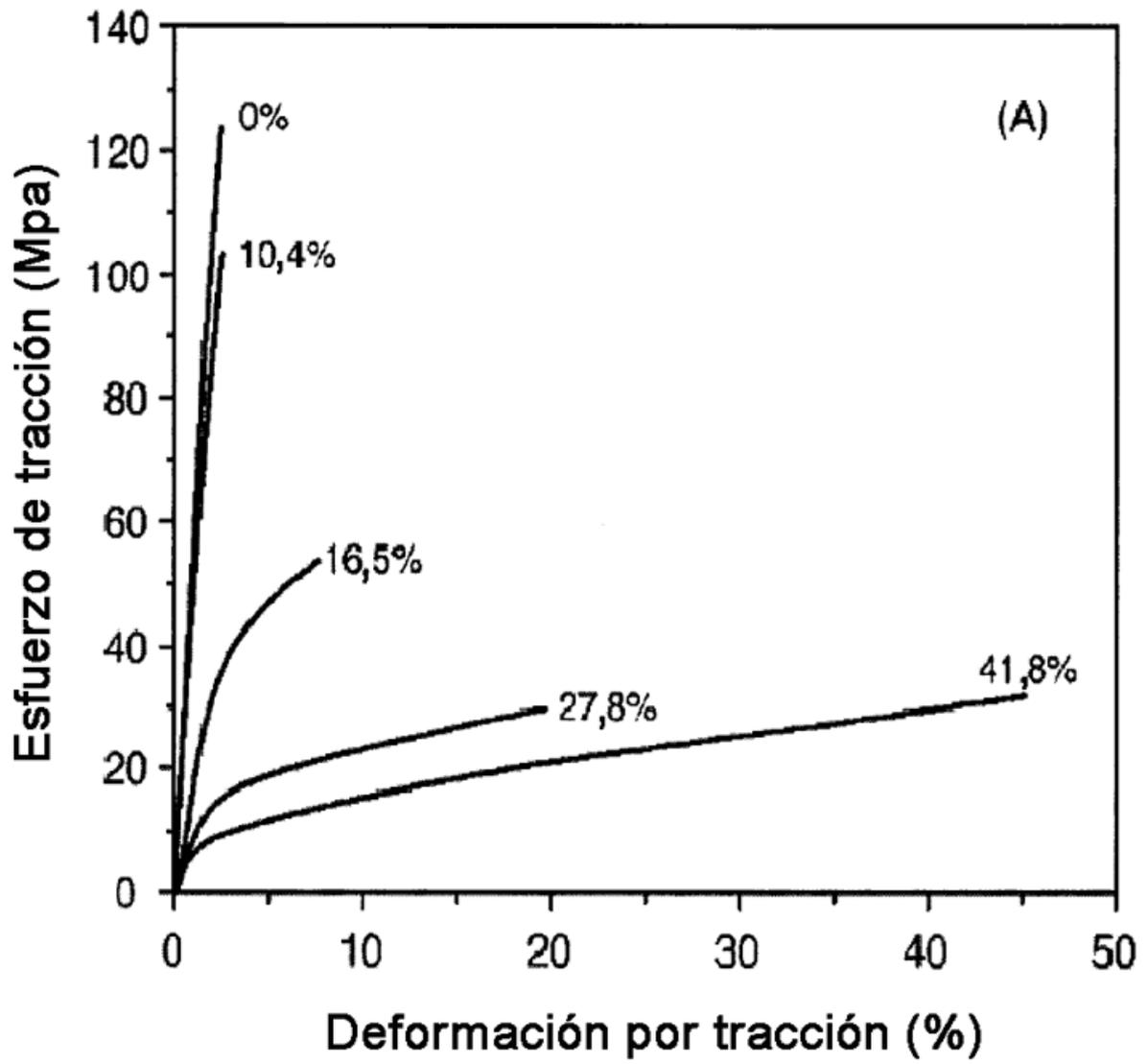


FIGURA 6 A

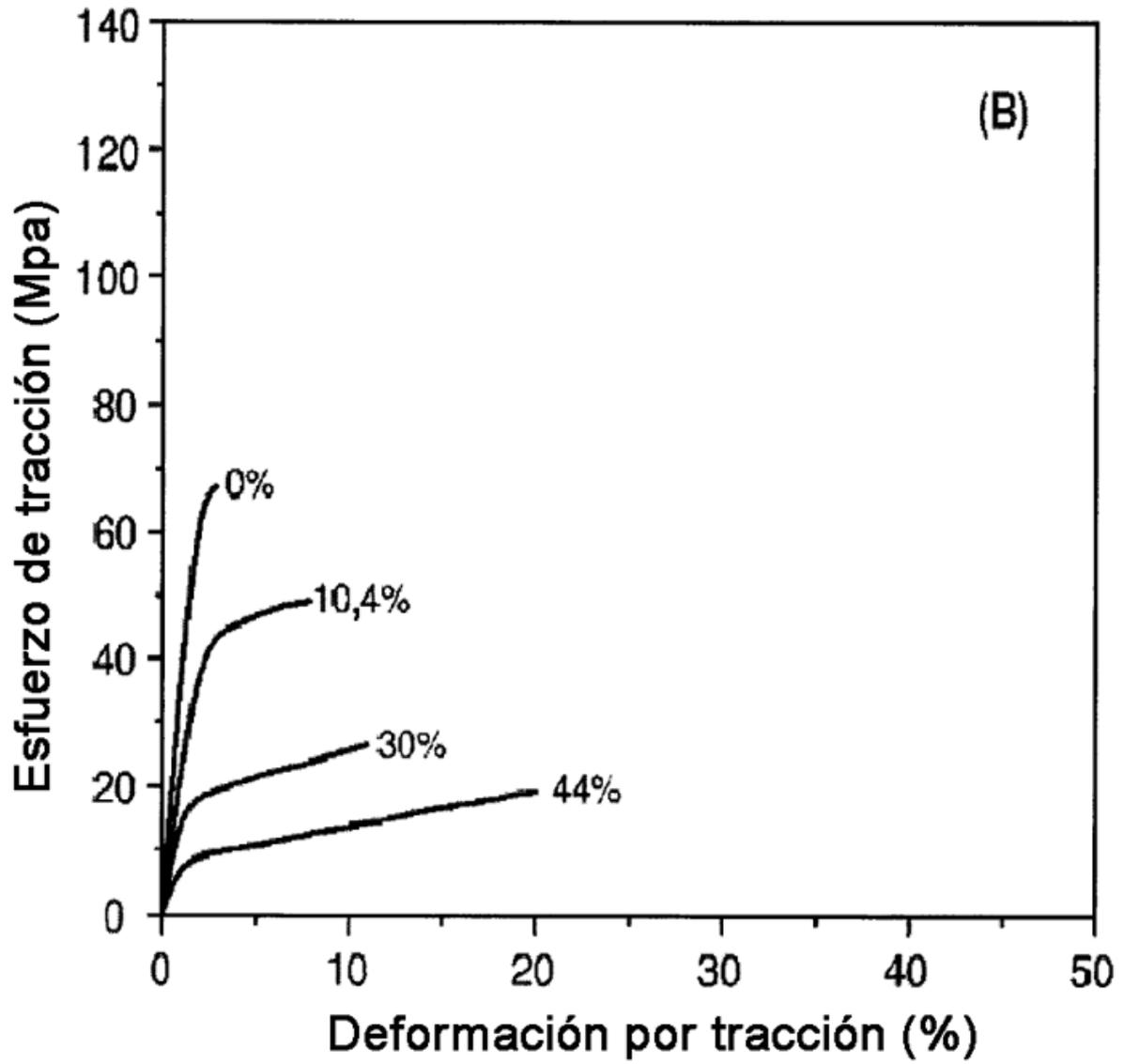


FIGURA 6 B