

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 080**

51 Int. Cl.:

<b>C08B 15/02</b>	(2006.01)	<b>D21H 19/34</b>	(2006.01)
<b>C08L 1/00</b>	(2006.01)	<b>D21H 19/52</b>	(2006.01)
<b>C08L 1/04</b>	(2006.01)		
<b>B32B 23/04</b>	(2006.01)		
<b>C08J 5/18</b>	(2006.01)		
<b>D21H 27/10</b>	(2006.01)		
<b>B32B 29/00</b>	(2006.01)		
<b>B32B 23/02</b>	(2006.01)		
<b>D21H 27/30</b>	(2006.01)		
<b>D21H 11/20</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2016 PCT/SE2016/050663**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003364**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2016 E 16739595 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3317303**

54 Título: **Barreras de oxígeno con base en fibras de celulosa modificadas**

30 Prioridad:

**30.06.2015 SE 1550923**

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

**02.04.2020**

73 Titular/es:

**BILLERUDKORSNÄS AB (100.0%)  
Box 703  
169 27 Solna, SE**

72 Inventor/es:

**LARSSON, PER y  
WÅGBERG, LARS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 752 080 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**

Barreras de oxígeno con base en fibras de celulosa modificadas

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con el campo de las barreras de oxígeno.

10

Antecedentes

La celulosa es probablemente el biopolímero más abundante en la Tierra, y se considera un componente importante en una economía futura, sostenible y de base biológica.

15

Sin embargo, para que los materiales con base en fibras de celulosa puedan reemplazar materiales con una mayor huella ecológica (por ejemplo, plásticos con base en petróleo), necesitan en muchas aplicaciones proporcionar una barrera de oxígeno.

20

Larsson et al. (Biomacromolecules 2014, 15, 2218-2223) describe la fabricación y caracterización de películas de nanocompuestos hechas de nanofibrillas de celulosa modificada de núcleo-cubierta (CNF) rodeadas por una cubierta de celulosa de dialcohol dúctil, creadas por oxidación heterogénea de peryodato seguido de reducción de borohidruro de la celulosa nativa en las partes externas de las fibrillas individuales. La oxidación con peryodato produce selectivamente celulosa de dialdehído, y el proceso no aumentó la densidad de carga del material. Sin embargo, las fibras de celulosa modificadas se podrían homogeneizar fácilmente a CNF que se muestra que tienen 0.5-2 µm de largo y 4-10 nm de ancho. Las películas fueron fabricadas por filtración lenta. A una humedad relativa del 80%, las películas actuaron como una buena barrera contra el oxígeno.

25

Sin embargo, un inconveniente importante de las CNF producidas es que son muy difíciles de deshidratar y los tiempos de formación de película de varias horas son comunes, lo que limita significativamente su uso en procesos a escala industrial.

30

Al mismo tiempo, la comprensión general en el campo ha sido que los materiales con base en fibras de celulosa, como los materiales de papel, no pueden exhibir propiedades satisfactorias de barrera contra el oxígeno, especialmente no a una humedad relativa alta. Se cree que la naturaleza fibrosa de tales materiales previene la formación de estructuras que son lo suficientemente densas como para prevenir la penetración de oxígeno gaseoso.

35

Resumen

40

Sin embargo, se ha encontrado que un material con base en fibras de celulosa, que se deshidrata fácilmente en comparación con las fibrillas de celulosa, exhibe propiedades de barrera contra el oxígeno si la celulosa de las fibras se convierte parcialmente en celulosa de dialcohol.

El siguiente es un listado detallado de varias realizaciones de la presente divulgación.

45

1. Uso de un material que comprende fibras como barrera contra el oxígeno, en el que las fibras comprenden celulosa nativa y celulosa de dialcohol.

2. Uso de un material de acuerdo con el artículo 1 a una humedad relativa de al menos 80%.

50

3. Uso de acuerdo con el artículo 1 o 2, en el que el material es una lámina de papel.

4. Uso de acuerdo con el artículo 3, en el que la lámina de papel es parte de un producto de papel o cartón multicapa.

55

5. Uso de acuerdo con el artículo 1 o 2, en el que el material es un recubrimiento sobre un sustrato.

6. Uso de acuerdo con cualquiera de los artículos anteriores, en el que la densidad del material es de al menos 1200 kg/m<sup>3</sup>.

60

7. Uso de acuerdo con cualquiera de los artículos anteriores, en el que las fibras son fibras de madera.

8. Uso de acuerdo con cualquiera de los artículos anteriores, en el que las fibras se pueden obtener oxidando parte de la celulosa en una suspensión de fibra a celulosa de dialdehído seguido de reducción de celulosa de dialdehído para obtener la celulosa de dialcohol.

## ES 2 752 080 T3

9. Un material que comprende fibras y que tiene una densidad de al menos 1200 kg/m<sup>3</sup>, en el que las fibras comprenden celulosa nativa y celulosa de dialcohol y la permeabilidad al oxígeno del material de acuerdo con ASTM D3985 es inferior a 30 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de humedad relativa.
- 5 10. El material del artículo 9, en el que las fibras se pueden obtener mediante un método que comprende oxidar parte de la celulosa en una suspensión de fibra a celulosa de dialdehído seguido de reducción de celulosa de dialdehído para obtener la celulosa de dialcohol.
- 10 11. El material del artículo 10, en el que el grado de conversión a celulosa de dialdehído es superior al 13%, tal como superior al 18%, tal como superior al 20%.
12. El material del artículo 10 u 11, en el que el grado de conversión a celulosa de dialdehído es inferior al 60%, tal como inferior al 50%.
- 15 13. El material de cualquiera de los artículos 10-12, en el que el grado de conversión a celulosa de dialdehído está entre 22% y 49%, tal como entre 24% y 45%.
14. El material de cualquiera de los artículos 10-13, en el que el número de Schopper Riegler de la suspensión de fibra es al menos 15°SR, tal como al menos 20°SR, tal como al menos 25°SR, tal como al menos 30°SR.
- 20 15. El material de cualquiera de los elementos 9-14, en el que la densidad es de al menos 1250 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1300 kg/m<sup>3</sup>.
16. El material de cualquiera de los elementos 9-15, en el que la densidad es inferior a 1600 kg/m<sup>3</sup>.
- 25 17. El material de cualquiera de los elementos 9-16, en el que la permeabilidad al oxígeno de acuerdo con ASTM D3985 es inferior a 25 o 15 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23°C y 80% de HR, tal como se indica a continuación 12 o 10 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23°C y 80% de HR.
- 30 18. Una lámina de papel que consiste en el material de cualquiera de los elementos 9-17.
19. Una lámina de papel de acuerdo con el artículo 18, en la que la transmitancia total es al menos 40%, tal como al menos 50%, tal como al menos 60%, tal como al menos 70% medida a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV -2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora.
- 35 20. Un material de cartón que comprende una lámina de papel de acuerdo con el artículo 18 o 19.
21. Un material de empaquetamiento que comprende una lámina de papel de acuerdo con el artículo 18 o 19 o una capa compuesta del material de acuerdo con cualquiera de los artículos 9-17.
- 40 22. El material de empaquetamiento del artículo 21, que es un material de varias capas.
23. Un material de empaquetamiento que comprende un sustrato provisto con un recubrimiento que consiste en el material de acuerdo con cualquiera de los artículos 9-17.
- 45 24. Método para formar un componente de paquete que tiene una forma tridimensional, que comprende el paso de conformar a presión la lámina de papel del artículo 18 o 19, el material de cartón del artículo 20 o el material de empaquetamiento del artículo 21 de modo que obtenga la forma tridimensional.
- 50 25. Método de acuerdo con el artículo 24, en el que la transmitancia total del componente de paquete obtenido a partir de la conformación a presión de la lámina de papel es al menos 60%, tal como al menos 70% medido a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora.
- 55 26. Método de acuerdo con los artículos 24 o 25, en el que la turbidez del componente de paquete obtenida de la conformación a presión de la lámina de papel es inferior al 40%, tal como inferior al 30% medido a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora.
- 60 27. Método de formación de un paquete, que comprende el paso de sellado térmico de una lámina de papel, material de cartón o material de empaquetamiento de acuerdo con cualquiera de los artículos 18-23.
- Breve descripción de los dibujos
- 65 La Figura 1 muestra el grado de oxidación en función del tiempo de reacción para fibras batidas y no batidas.

5 La Figura 2 muestra las densidades antes y después del prensado en caliente durante 2 minutos a 150°C y 16 MPa de varias láminas de fibra producidas a partir de fibras batidas o no batidas. El grado de conversión a celulosa de dialdehído en la preparación de las fibras que contienen dialcohol usadas para las láminas es 0%, 13%, 20%, 24%, 36% o 40%. Los valores presentados en la figura 2 son promedios de un mínimo de ocho mediciones y se dan con límites de confianza del 95%.

10 La Figura 3 muestra la transmitancia total (3A) y la turbidez (3B) de las mismas láminas que en la figura 2 (medidas a una longitud de onda de 550 nm). El espesor promedio de la muestra fue de 183 y 150 µm para la referencia no presionada y presionada, respectivamente, y el espesor de todas las muestras modificadas estuvo en el intervalo de 120-150 µm antes del prensado y 100-120 µm después del prensado.

La Figura 4 muestra el DMTA de algunas de las láminas de la figura 2. La figura 4A muestra el módulo de almacenamiento y la figura 4B muestra tanδ. Cada curva es el promedio de cuatro mediciones.

15 La Figura 5A muestra una configuración esquemática de una prueba de desprendimiento en t. La Figura 5B muestra las curvas de fuerza de desprendimiento que separan dos piezas de papel oxidado reducido (150 °C, 16 MPa durante 2 min).

20 Descripción detallada

Como primer aspecto de la presente divulgación, se proporciona un uso de un material que comprende fibras como una barrera de oxígeno, en el que las fibras comprenden celulosa nativa y celulosa de dialcohol.

25 En el contexto de la presente divulgación, las "fibras" tienen un diámetro promedio de al menos 1 µm. El diámetro promedio de las fibras de la presente divulgación es normalmente de al menos 5 µm, tal como al menos 8 µm, tal como al menos 12 µm.

30 La longitud promedio de las fibras de la presente divulgación es preferiblemente de al menos 0.3 mm, tal como 0.3-4 mm.

Las fibras de la presente divulgación son preferiblemente de origen lignocelulósico.

Además, las "fibras" de la presente divulgación son preferiblemente fibras de madera.

35 En una realización, la permeabilidad al oxígeno de acuerdo con ASTM D3985 del material es inferior a 50 o 30 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23°C y 80% de humedad relativa (HR). Preferiblemente, la permeabilidad al oxígeno de acuerdo con ASTM D3985 es inferior a 25 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23°C y 80% de HR. También puede estar por debajo de 15, 12 o 10 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de HR.

40 Las fibras del material se pueden obtener mediante un método que comprende oxidar parte de la celulosa en una suspensión de fibra a celulosa de dialdehído seguido de reducción de celulosa de dialdehído para obtener la celulosa de dialcohol.

45 En la preparación de las fibras de la presente divulgación, el grado de conversión de celulosa en celulosa de dialdehído antes de la reducción en celulosa de dialcohol es preferiblemente superior al 13%, tal como superior al 18% o superior al 20%. Además, el grado de conversión puede ser inferior al 60%, tal como inferior al 50%. En una realización, el grado de conversión está entre 22% y 49%, tal como entre 24% y 45%.

50 El grado de conversión de celulosa en celulosa de dialdehído se puede determinar usando el método de "determinación del contenido de carbonilo" que se describe a continuación.

La suspensión de fibras utilizada en el método para preparar las fibras del material puede ser una suspensión de fibras batidas.

55 El número de Schopper Riegler (°SR) representa la capacidad de drenaje de una suspensión de fibra y constituye un índice útil de la cantidad de tratamiento mecánico, por ejemplo batiendo, a lo que se ha sometido la suspensión de fibras. En consecuencia, la resistencia al desagüe de la suspensión de fibra puede ser de al menos 15°SR, tal como al menos 20°SR, tal como al menos 25°SR, tal como al menos 30°SR.

60 Se ha encontrado que las propiedades de barrera contra el oxígeno se obtienen también a una humedad relativa alta, es decir, 80%. Como muchas aplicaciones requieren que la barrera contra el oxígeno sea efectiva a una humedad relativa tan alta, el uso del primer aspecto es particularmente beneficioso. En consecuencia, el uso del primer aspecto es a una humedad relativa de al menos 80%, tal como al menos 90%.

65 El material tiene preferiblemente la forma de una lámina o una película. El espesor de una lámina o película de este tipo puede ser de 10-250 µm, tal como 20-200 µm, tal como 30-200 µm, tal como 50-170 µm. El material puede ser,

por ejemplo, una lámina de papel, que es material de estructura fibrosa. Dicha lámina de papel puede formar una capa de barrera contra el oxígeno de un producto de papel o cartón de múltiples capas. El producto de múltiples capas puede ser un laminado de capas producidas independientemente entre sí. Por ejemplo, la capa de barrera contra el oxígeno puede laminarse al menos a una capa de papel de fibras que no comprende celulosa de dialcohol.

5 Alternativamente, el producto de múltiples capas puede estar formado ya en la máquina de papel. Por ejemplo, la capa de barrera contra el oxígeno puede estar formada por una caja de entrada, mientras que otra capa de papel, tal como una capa de fibras que no contiene celulosa de dialcohol, está formada por otra caja de entrada en la misma máquina. El uso de múltiples cajas de entrada en la misma máquina de papel es bien conocido en el campo de la fabricación de papel. También es posible usar una caja de entrada estratificada para formar las capas de un

10 producto de múltiples capas.

En una realización del producto de múltiples capas, la capa de barrera contra el oxígeno se intercala entre dos capas de fibras no modificadas. De este modo, la capa de barrera contra el oxígeno está protegida. Si tal producto intercalado ya se produce en la máquina de papel, se evitan los problemas relacionados con una elevada adherencia de las fibras de celulosa de dialcohol en comparación con las fibras no modificadas.

15

En otra realización del primer aspecto, el material es un recubrimiento sobre un sustrato. En tal realización, una suspensión de las fibras que comprenden celulosa y celulosa de dialcohol puede aplicarse al sustrato y el material puede formarse cuando la suspensión se seca para formar el recubrimiento.

20

La densidad del material del primer aspecto es preferiblemente al menos 1200 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1250 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1300 kg/m<sup>3</sup>. Para alcanzar una densidad tan alta, se pueden seleccionar fibras batidas para la conversión parcial en celulosa de dialcohol. Alternativamente, o como complemento, se puede prensar una lámina de fibras que comprende celulosa de dialcohol, por ejemplo a una presión de al menos 3 MPa, tal como al menos 5, 10, 15 o 20 MPa.

25

En una operación de prensado, el material puede calentarse a una temperatura de 70-220 °C, preferiblemente 70-200 °C, tal como 80-160 °C, tal como 80-140 °C.

Dicha operación de prensado puede llevarse a cabo por medio de una herramienta que tiene una temperatura de 45-320 °C, tal como 50-300 °C, tal como 70-250 °C, tal como 70-220 °C. La herramienta puede ser, por ejemplo, un rodillo en un calendario. La herramienta también puede ser una herramienta macho y/o hembra en una operación de conformación a presión. La conformación a presión se discute más adelante.

30

Una alternativa o complemento a una herramienta caliente es calentar el material con aire caliente o vapor.

35

En algunas aplicaciones, se desea un material transparente y el material de la presente divulgación puede tener una transparencia relativamente alta. Por ejemplo, la transmitancia total de una lámina o película del material puede ser al menos 40%, tal como al menos 50%, tal como al menos 60%, tal como al menos 70% medido a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora.

40

La baja turbidez es otra propiedad que se desea en algunas aplicaciones. La turbidez de una lámina o película del material de la presente divulgación puede ser, por ejemplo, inferior al 60%, tal como inferior al 50%, tal como inferior al 40%, tal como inferior al 30% medido a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora.

45

El espesor de una lámina o película que tiene dicha transparencia y/o turbidez es preferiblemente de 50-250 µm, tal como 50-200 µm, tal como 70-200 µm, tal como 80-170 µm.

50

Como un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material que comprende fibras y que tiene una densidad de al menos 1200 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1250 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1300 kg/m<sup>3</sup>. Las fibras comprenden celulosa nativa y celulosa de dialcohol. La permeabilidad al oxígeno del material de acuerdo con ASTM D3985 es inferior a 50 o 30 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de humedad relativa.

55

Aunque las realizaciones del primer aspecto se aplican mutatis mutandis al segundo aspecto, algunas realizaciones del segundo aspecto se analizan a continuación con cierto detalle.

La permeabilidad al oxígeno de acuerdo con ASTM D3985 del material es preferiblemente inferior a 15 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de HR, tal como inferior a 12 o 10 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de HR.

60

El material del segundo aspecto puede ser una película o una lámina, tal como una lámina de papel. La lámina puede formar una capa de papel de múltiples capas o producto de cartón. En otra realización, el material del segundo aspecto forma un recubrimiento sobre un sustrato. Tal sustrato recubierto puede ser un material de empaquetamiento.

65

La lámina de papel puede ser transparente. En consecuencia, la transmitancia total de la lámina de papel puede ser al menos 40%, tal como al menos 50%, tal como al menos 60%, tal como al menos 70% medida a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora. El espesor de una lámina de papel que tiene dicha transparencia es preferiblemente de 50-250  $\mu\text{m}$ , tal como 50-200  $\mu\text{m}$ , tal como 70-200  $\mu\text{m}$ , tal como 80-170  $\mu\text{m}$ . Además, la turbidez de la lámina de papel puede ser como se definió anteriormente.

De lo anterior se deduce que la presente divulgación presenta un material de cartón que comprende una lámina de papel de acuerdo con el segundo aspecto. El material de cartón preferiblemente tiene múltiples capas. Se describieron anteriormente varias realizaciones de cartón de múltiples capas. El gramaje (ISO 536) del material de cartón de la presente divulgación puede ser, por ejemplo, 120-800  $\text{g}/\text{m}^2$ , tal como 150-600  $\text{g}/\text{m}^2$ , tal como 224-500  $\text{g}/\text{m}^2$ . El espesor (ISO 534) del material de cartón de la presente divulgación puede ser, por ejemplo, 200-800  $\mu\text{m}$ , tal como 250-600  $\mu\text{m}$ .

Se ha encontrado inesperadamente que el material de la presente divulgación tiene propiedades termoplásticas. Por lo tanto, también se proporciona un método para formar un componente de paquete que tiene una forma tridimensional. Tal método comprende el paso de conformación a presión la lámina de papel mencionada anteriormente, el material de cartón o el sustrato recubierto de modo que obtenga la forma tridimensional. En la operación de conformación a presión, el material puede calentarse a una temperatura de 70-220°C, preferiblemente 70-200°C, tal como 80-160°C, tal como 80-140°C.

El prensado no solo da como resultado una forma tridimensional, sino que también puede aumentar la transparencia y/o disminuir la turbidez de la lámina de papel. En consecuencia, el componente de paquete puede tener una transmitancia total superior al 60 o 70% y/o una turbidez inferior al 50 o 40% (medida como se describe anteriormente) después de la conformación a presión de la lámina de papel.

Las propiedades de sellado en general y las propiedades de sellado térmico en particular son deseables para barreras de gas en la aplicación de paquetes. La prueba de desprendimiento que se describe a continuación muestra que dos capas del material de la presente divulgación pueden sellarse entre sí mediante calentamiento. En consecuencia, se proporciona un método para formar un paquete, que comprende el paso de sellado, preferiblemente termosellado, la lámina de papel (descrita anteriormente), el material de cartón (descrito anteriormente) o el material de empaquetamiento (descrito anteriormente). En el sellado, dos superficies del material del segundo aspecto pueden sellarse entre sí, por ejemplo mediante presión y/o calefacción. En la operación de sellado, el material se puede calentar a una temperatura de 70-220°C, tal como 70-200°C, tal como 80-200°C, tal como 90-180 ° C. La presión en la operación de sellado puede ser de al menos 3 MPa, tal como al menos 5, 10, 15 MPa.

## Ejemplos

### 40 Materiales

#### Fibras

Las fibras Kraft blanqueadas de madera blanda (K46) fueron suministradas por SCA Forest Products (molino de pulpa de Östrand, Timrå, Suecia). Una parte del material se dejó sin batir y otra en un molino Voith a una entrada de energía de 160 Wh/kg (aproximadamente 30 °SR). El material de partículas pequeñas, llamado finos, se eliminó de tanto las fibras no batidas (3-4%) como batidas (8-10%) utilizando un frasco de drenaje dinámico Britt.

#### 50 Productos químicos

Se proporcionó (meta)peróxido de sodio por Alfa Aesar (98%), y Sigma-Aldrich suministró borohidruro de sodio e hidrocloreto de hidroxilamina. Otros productos químicos tal como ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, isopropanol (pureza  $\geq 99.8\%$ ) y el fosfato de sodio fueron de grado analítico.

### 55 Métodos

#### Modificación de la fibra

Las fibras se oxidaron parcialmente a celulosa de dialdehído añadiendo 5.4 gramos de peróxido por gramo de fibra a un vaso de precipitados suavemente agitado a una concentración de fibra de 4 g/l. Para limitar la formación de radicales y reacciones secundarias no deseadas, la reacción se realizó en la oscuridad. Después de 6 h, 12 h o 24 h de oxidación, la reacción se detuvo por filtración y lavado de las fibras. Las fibras se suspendieron luego a 4 g/l y la celulosa de dialdehído formada se redujo a celulosa de alcohol mediante la adición de 0.5 gramos de borohidruro de sodio por gramo de fibra. Para limitar el aumento del pH tras la adición de borohidruro de sodio, se añadió fosfato de sodio monobásico junto con el borohidruro en una cantidad correspondiente a 0.01 M. El tiempo de reducción se mantuvo constante a las 4 h, seguido de filtración y lavado a fondo.

#### Determinación del contenido de carbonilo.

El contenido de carbonilo se determinó mediante un protocolo con base en Zhao et al. (Determinación del grado de sustitución de grupos formilo en polialdehído dextrano por el método del hidrocloreuro de hidroxilamina. Pharm. Res. 8: 400-402 (1991)). Las fibras se suspendieron en agua y se ajustaron a pH 4, seguido de deshidratación a una consistencia similar a un gel. Luego, aproximadamente 0.25 g (base seca) de estas fibras se agitaron con 25 ml de solución de hidrocloreuro de hidroxilamina 0.25 M a pH 4 durante al menos 2 h antes de separar las fibras de la solución mediante filtración usando un papel de filtro previamente pesado. Luego se determinó la masa exacta de las fibras mediante secado al horno del papel de filtro y se determinó la cantidad de carbonilo mediante retrotitulación a pH 4 con hidróxido de sodio 0.10 M. Se realizaron de dos a tres oxidaciones independientes en cada tiempo de oxidación, y cada reacción con hidrocloreuro de hidroxilamina se realizó por triplicado.

#### Preparación de la lámina

Se prepararon láminas manuales con un gramaje aproximado de 150 g/m<sup>2</sup> usando agua del grifo en un formador de láminas Rapid Köthen (Paper Testing Instruments, Austria). Las láminas se secaron a 93 °C y bajo una presión reducida de 95 kPa, primero durante 15 minutos entre 400 hilos metálicos tejidos de malla unidos a placas transportadoras formadoras de láminas regulares, y luego 2 minutos entre placas transportadoras ordinarias. Las láminas se almacenaron a 23°C y 50% de HR hasta nuevas pruebas.

#### Prensado

Se prensaron muestras circulares con un diámetro de 40 mm en caliente entre dos discos de acero recocido brillante en una prensa Fontijne TP400 (Fontijne Grotnes, Países Bajos) para todos los análisis adicionales, a excepción de las pruebas de desprendimiento en las que se utilizaron placas de acero rectangulares (20 mm de ancho y 63 mm de largo) de la misma área. La combinación de presión, temperatura y tiempo fue de 16 MPa, 150 °C y 2 min.

#### Espesor y densidad

El espesor se determinó, antes y después del prensado, como el espesor estructural promedio de acuerdo con SCAN-P 88:01. El espesor se usó junto con el área y la masa de la pieza de prueba para calcular la densidad del material.

#### Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Se realizó un DMTA en un TA Instruments Q800 que funciona en el modo de tracción. La frecuencia y la amplitud de la oscilación fueron de 1 Hz y 10 µm, respectivamente, y los escaneos de temperatura se realizaron a una rata de 3 °C/min en el intervalo de temperatura de 20-300°C (o hasta el fallo de la muestra). Para cada grado de modificación, se probaron cuatro replicados; utilizando piezas de prueba que tenían un ancho aproximado de 3 mm, un espesor de 100-180 µm y una distancia entre las abrazaderas de aproximadamente 8 mm.

#### Prueba de desprendimiento

La prueba de desprendimiento en T se realizó en un Instron 5944, equipado con una celda de carga de 500 N, a un clima controlado de 23°C y 50% de HR utilizando una rata de deformación de 20 mm/min. Antes de la prueba, dos tiras de celulosa modificada de 20 mm de ancho se prensaron en caliente como se describió anteriormente, fusionándolas en el medio y dejando cuatro extremos libres. Las tiras fusionadas se cortaron luego por la mitad para dar dos piezas de prueba en forma de T con un área fusionada de 20 mm de ancho y aproximadamente 30 mm de largo. Se evaluaron un total de cuatro piezas de prueba. Véase también la Figura 5.

#### Óptica

Las propiedades ópticas de las láminas prensadas y no prensadas se analizaron con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550 UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora. Cada muestra se analizó en tres puntos aleatorios, y se evaluaron tres muestras no presionadas y dos presionadas para cada grado de modificación.

#### Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno se evaluó en muestras de 5 cm<sup>2</sup> usando un MOCON (Minneapolis, MN, Estados Unidos) OX-TRAN 2/21 de acuerdo con el estándar ASTM D3985. Las mediciones de permeabilidad al oxígeno se realizaron a 23 °C y 50% de HR o 80% de HR, utilizando la misma humedad relativa en ambos lados de la muestra. Para las muestras que muestran propiedades de barrera, se evaluaron cuatro muestras en cada humedad relativa.

#### Resultados

##### Contenido de carbonilo

El grado de oxidación como función del tiempo de reacción para fibras batidas y no batidas se muestra en la figura 1. En el intervalo de 0-40%, el grado de oxidación aumenta con el tiempo de reacción. El grado de oxidación puede controlarse controlando el tiempo de reacción.

5 El aumento es aproximadamente lineal para fibras tanto batidas como no batidas. Sin embargo, la rata de oxidación es ligeramente más alta para las fibras batidas.

Densidad y factibilidad de presionarse

10 Las densidades de las láminas producidas antes y después del prensado en caliente durante 2 minutos a 150°C y 16 MPa se muestran en la figura 2.

15 Se muestra que se obtienen densidades de lámina superiores a 1200 kg/m<sup>3</sup> cuando el grado de oxidación antes de la reducción a celulosa de dialcohol es 24%, 36% o 40% independientemente de si las fibras fueron batidas o no o si las láminas fueron presionado o no. Para láminas de fibras no batidas oxidadas al 20% antes de la reducción a celulosa de dialcohol o fibras batidas oxidadas al 13% antes de la reducción a celulosa de dialcohol, se obtuvieron densidades superiores a 1200 kg/m<sup>3</sup> solo después del prensado. Las láminas de fibras batidas no modificadas tenían densidades muy inferiores a 1000 kg/m<sup>3</sup>, también después del prensado.

20 Propiedades ópticas

25 La Figura 3 muestra la transmitancia total (a) y la turbidez (b) medidas a una longitud de onda de 550 nm para muestras prensadas y no prensadas. Se muestra que la transmitancia total aumenta y la turbidez disminuye cuando aumenta el grado de conversión a dialcohol. Además, presionar aumenta la transmitancia y disminuye la turbidez.

Termoplasticidad

30 La Figura 4 muestra el DMTA de diferentes muestras y se puede concluir que el material no tratado no se ve más o menos afectado por la temperatura, mientras que un mayor grado de modificación da como resultado características termoplásticas cada vez más pronunciadas. Para las muestras preparadas con un grado de oxidación del 24% o superior, la figura 4 muestra la indicación de dos transiciones, una a 70-120°C y otra a 160-180°C, donde se puede suponer que la primera transición está vinculada a la transición vítrea de celulosa de dialcohol y la última transición a su transición de flujo. En conjunto, esto indica que el material es adecuado para la conformación a presión.

35 Prueba de desprendimiento

40 La Figura 5B muestra que dos tiras de una lámina de fibras de celulosa modificadas de acuerdo con la presente divulgación se unen firmemente entre sí después del prensado en caliente. En consecuencia, las dos piezas se sellaron entre sí sin la ayuda de un adhesivo. Además, la región prensada en caliente mostró una alta transparencia, lo que indica que el sellado entre las tiras está apretado.

Propiedades de barrera contra el oxígeno

45 Tabla 1. Permeabilidad de láminas de fibras oxidadas y reducidas antes y después del prensado. Los valores son promedios de cuatro mediciones dadas con límites de confianza del 95%. El grado de conversión se midió como el grado de oxidación antes de la reducción a celulosa de dialcohol. Las densidades de las láminas se muestran en la figura 2.

	Grado de conversión (%)	Espesor de muestra promedio (µm)	Permeabilidad (ml·µm/(m <sup>2</sup> ·kPa·24 h))	
			50% RH	80% RH
Referencia batida no presionada	0	185 ± 15	Sobre intervalo	No medido
Referencia batida no presionada	0	158 ± 13	Sobre intervalo	No medido
6 h batida, no presionada	13	139 ± 1	Sobre intervalo	No medido
6 h batida, presionada	13	115 ± 4	Sobre intervalo	No medido

(continuación)

	Grado de conversión (%)	Espesor de muestra promedio ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidad ( $\text{ml} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{kPa} \cdot 24 \text{ h})$ )	
			50% RH	80% RH
12 h batida, no presionada	24	$118 \pm 5$	< 0.6	$11.8 \pm 0.9$
12 h batida, presionada	24	$99 \pm 2$	< 0.5	$9.6 \pm 0.9$
24 h batida, no presionada	40	$118 \pm 4$	< 0.6	$22.9 \pm 2.1$
24 h batida, presionada	40	$113 \pm 5$	< 0.6	$20.5 \pm 2.0$
12 h no batida, no presionada	20	$144 \pm 2$	Sobre intervalo	No medido
12 h no batida, presionada	20	$118 \pm 3$	Sobre intervalo	No medido
24 h no batida, no presionada	36	$118 \pm 1$	Sobre intervalo	No medido
24 h no batida, presionada	36	$107 \pm 4$	< 0.6	$23.4 \pm 3.4$

- 5 Las láminas de fibras batidas convertidas en un grado de 24 o 40% mostraron propiedades satisfactorias de barrera contra el oxígeno al 50% así como al 80% de humedad relativa (HR) independientemente de si se habían presionado o no. Es notable que estas láminas también tengan una densidad superior a  $1200 \text{ kg/m}^3$  (véase la figura 2). Las láminas de fibras no batidas convertidas en un grado del 36% mostraron propiedades satisfactorias de barrera contra el oxígeno al 50%, así como al 80% de humedad relativa (HR) después del prensado. Es notable que el prensado aumentó la densidad de la lámina por encima de  $1200 \text{ kg/m}^3$ .
- 10 Los datos de la Tabla 1 se basan en láminas obtenidas de una suspensión de fibra de la que se eliminaron los finos. Se espera que grados más bajos de conversión hubieran dado como resultado propiedades satisfactorias de barrera al oxígeno si no se hubieran eliminado los finos.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un material que comprende fibras como barrera contra el oxígeno, en el que las fibras comprenden celulosa nativa y celulosa de dialcohol.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 a una humedad relativa de al menos 80%.
3. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras son fibras de madera.
- 10 4. Un material que comprende fibras y que tiene una densidad de al menos 1200 kg/m<sup>3</sup>, en el que las fibras comprenden celulosa nativa y celulosa de dialcohol y la permeabilidad al oxígeno del material de acuerdo con ASTM D3985 es inferior a 30 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de humedad relativa.
- 15 5. El material de la reivindicación 4, en el que las fibras se pueden obtener mediante un método que comprende oxidar parte de la celulosa en una suspensión de fibra a celulosa de dialdehído seguido de reducción de celulosa de dialdehído para obtener la celulosa de dialcohol.
- 20 6. El material de la reivindicación 5, en el que el grado de conversión a celulosa de dialdehído es superior al 13%, tal como superior al 18%, tal como superior al 20%.
7. El material de la reivindicación 5 o 6, en el que el grado de conversión a celulosa de dialdehído es inferior al 60%, tal como inferior al 50%.
- 25 8. El material de cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en el que la densidad es de al menos 1250 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1300 kg/m<sup>3</sup>.
9. El material de cualquiera de las reivindicaciones 4-8, en el que la permeabilidad al oxígeno de acuerdo con ASTM D3985 es inferior a 15 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23°C y 80% de HR, tal como inferior a 12 o 10 ml·µm/(m<sup>2</sup>·kPa·24 h) a 23 °C y 80% de HR.
- 30 10. Una lámina de papel que consiste en el material de cualquiera de las reivindicaciones 4-9.
11. Una lámina de papel de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la transmitancia total es al menos 40%, tal como al menos 50%, tal como al menos 60%, tal como al menos 70% medida a una longitud de onda de 550 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550UV-vis equipado con su accesorio de esfera integradora.
- 35 12. Un material de múltiples capas, tal como un material de empaquetamiento de múltiples capas, que comprende una lámina de papel de acuerdo con la reivindicación 10 u 11.
- 40 13. Un material de empaquetamiento que comprende un sustrato provisto con un recubrimiento que consiste en el material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-9.
- 45 14. Método para formar un componente de empaquetamiento que tiene una forma tridimensional, que comprende el paso de conformación a presión la lámina de papel de la reivindicación 10 u 11, el material de múltiples capas de la reivindicación 12 o el material de empaquetamiento de la reivindicación 13 de manera que obtenga la forma tridimensional.
- 50 15. Método para formar un paquete, que comprende el paso de termosellado de la lámina de papel de la reivindicación 10 u 11, el material de múltiples capas de la reivindicación 12 o el material de empaquetamiento de la reivindicación 13.

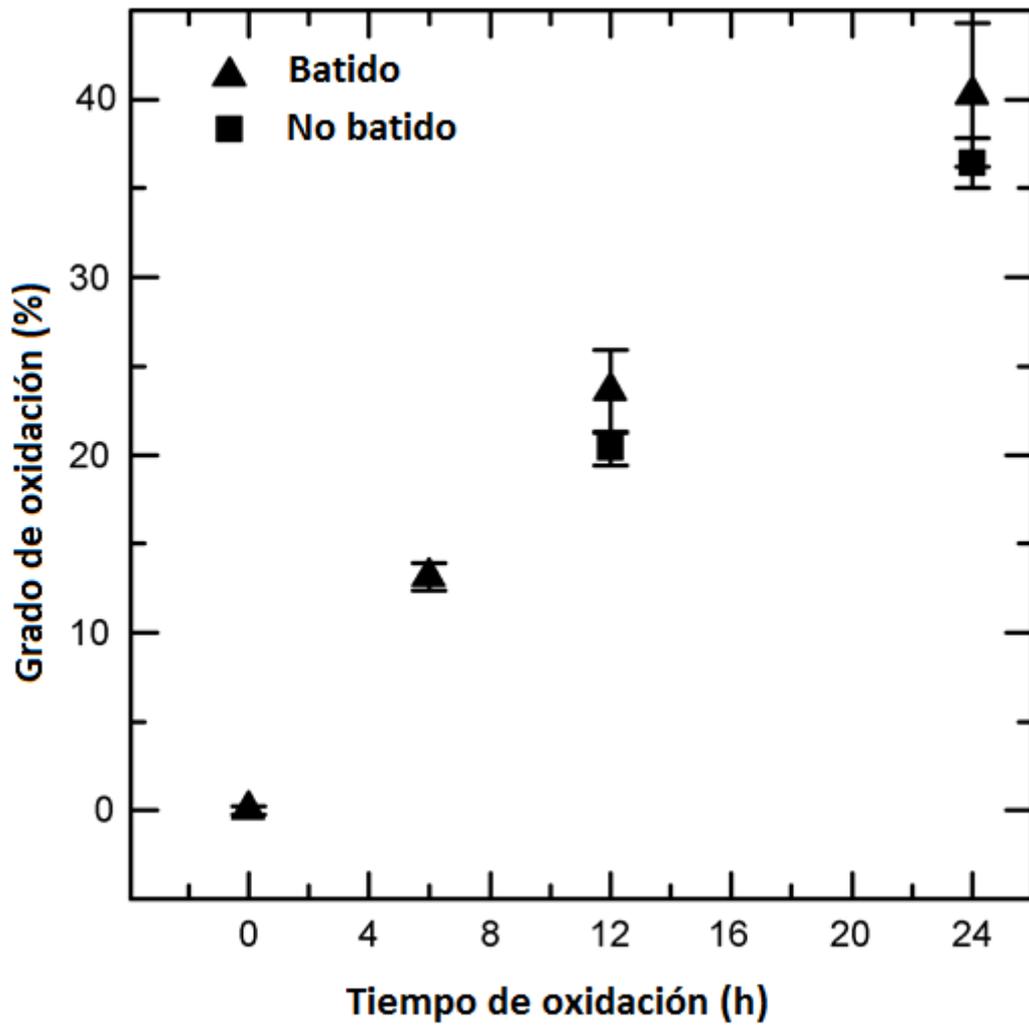


Fig. 1

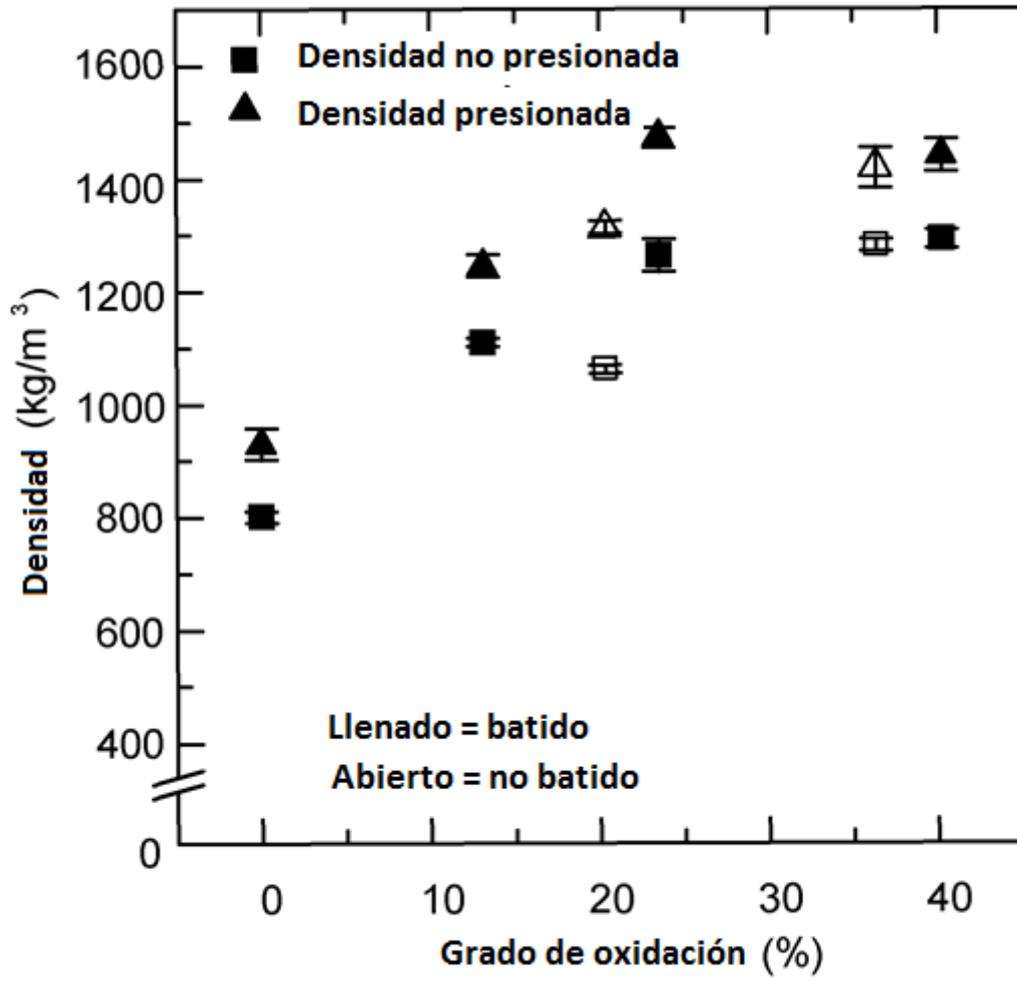


Fig. 2

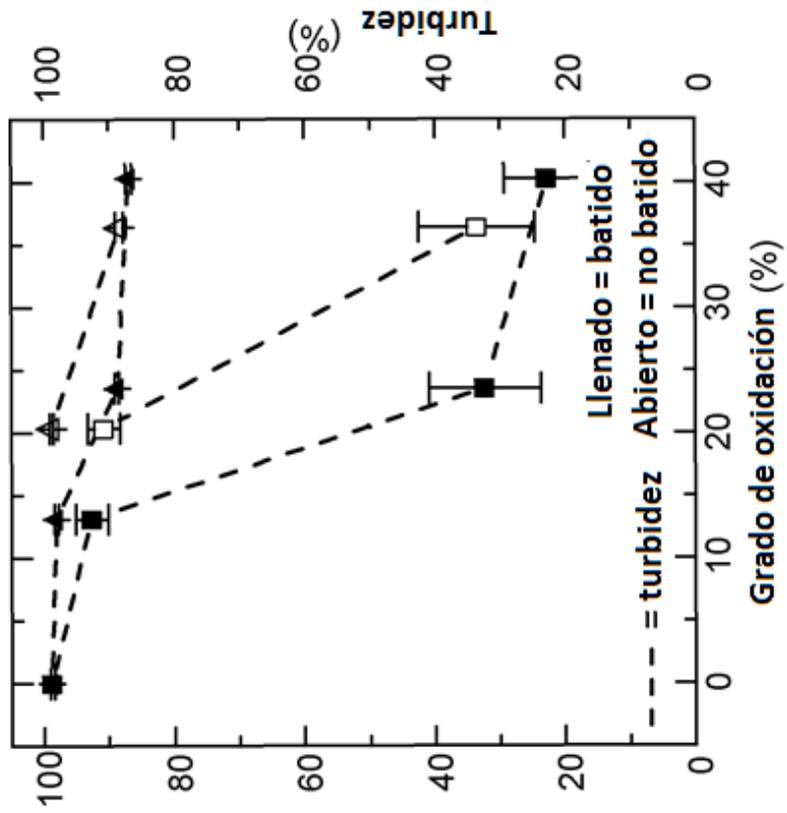


Fig. 3B

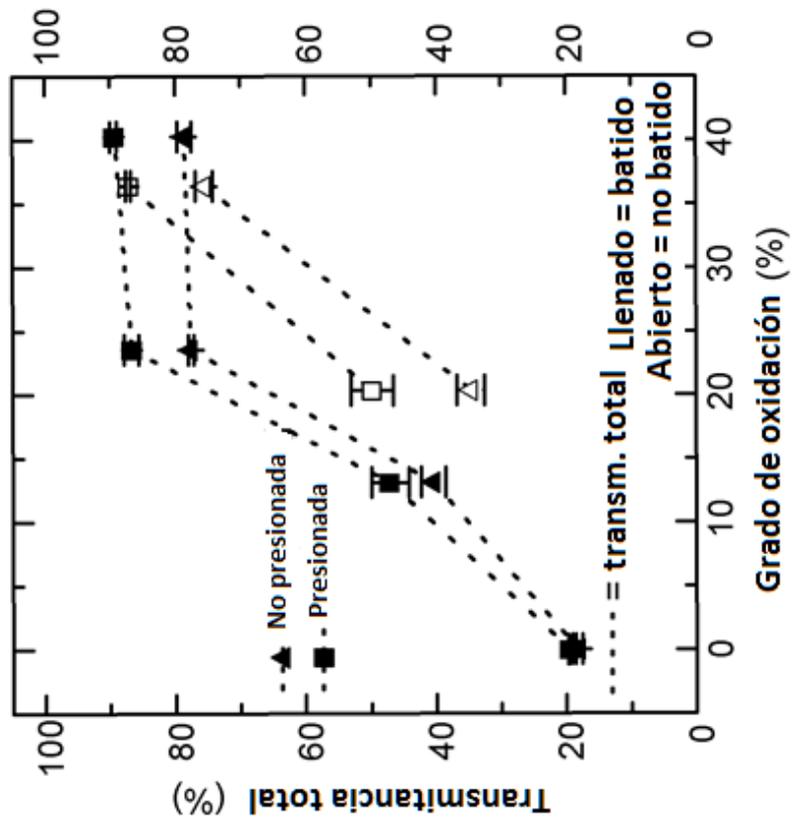


Fig. 3A

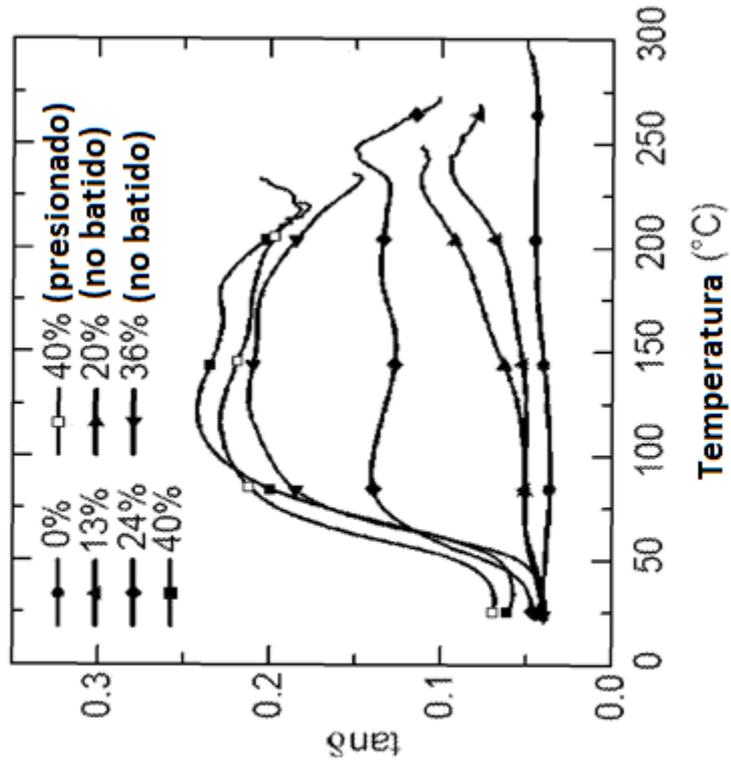


Fig. 4A

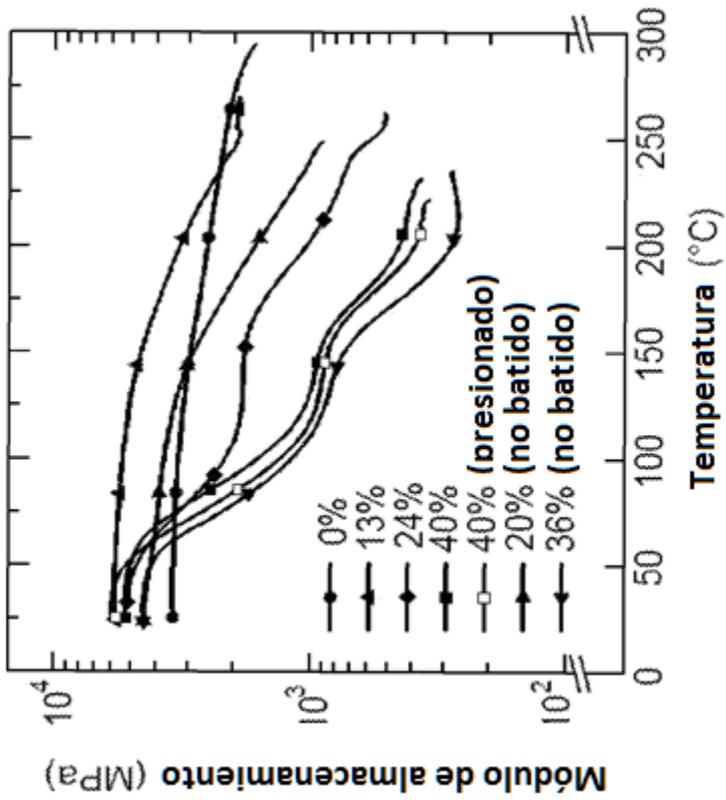


Fig. 4B

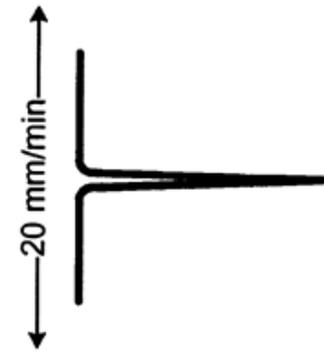


Fig. 5A

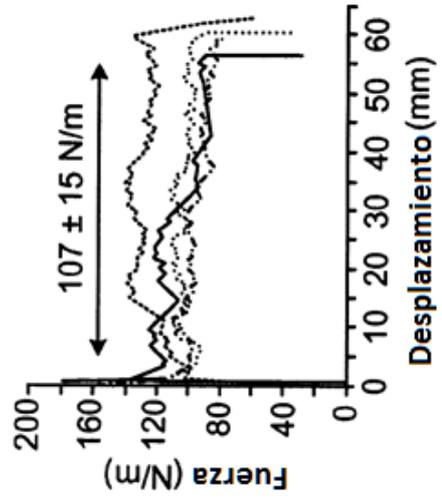


Fig. 5B