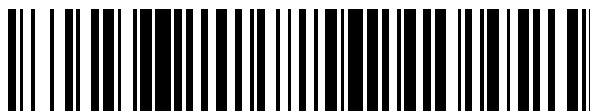


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 203**

51 Int. Cl.:

C08B 15/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2018** **PCT/SE2018/050039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018** **WO18135994**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2018** **E 18701821 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022** **EP 3571232**

54 Título: **Material procesado por fusión con alto contenido en fibra de celulosa**

30 Prioridad:

18.01.2017 SE 1750041

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

18.05.2022

73 Titular/es:

TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.
(100.0%)
70, Avenue Général-Guisan
1009 Pully, CH

72 Inventor/es:

LARSSON, PER y
LO RE, GIADA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 911 203 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

Material procesado por fusión con alto contenido en fibra de celulosa

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a productos procesados por fusión de fibras de dialcohol celulosa y a un método para preparar los productos. La presente invención facilita la preparación de productos extrudidos y/o moldeados por inyección que tienen un alto contenido de fibra de celulosa.

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 Un problema con la celulosa es la dificultad de procesar la celulosa, por ejemplo, mediante diversas técnicas de procesamiento por fusión. El moldeo por extrusión e inyección de celulosa y especialmente de fibras de celulosa requiere un alto contenido de un segundo polímero termoplástico para facilitar el proceso. Sin embargo, estos materiales compuestos o mezclas de celulosa y un segundo polímero han demostrado sufrir desprendimientos y
20 despegado entre las fibras de celulosa y el segundo polímero, así como formación de aglomerados.

Bengtsson et al. (Composites: Part A, 38 (2007), 1922-1931) divulga a. material compuesto de polipropileno reforzado con fibras de celulosa con hasta un 60 % de fibras de celulosa. El material compuesto se preparó por extrusión preparando gránulos de la celulosa antes de combinarlo con el polipropileno.

25 US2007/0004826 describe una composición de éter de celulosa, un plastificante y un antiespumante donde la composición puede usarse en la extrusión de composiciones inorgánicas. Larsson et al. (Green Chemistry, 18 (2016), 3324-3333) y el documento PCTSE2016/050663 describen una forma de preparar dialcohol celulosa mediante la oxidación parcial de las fibras de celulosa (a dialdehído celulosa) seguido de una reducción completa de los aldehídos formados, formando dialcohol celulosa. El material obtenido se usó para preparar un material mediante técnicas convencionales de fabricación de papel.

Todavía no hay divulgación del material que contiene alto contenido de fibra de celulosa procesado por fusión, por ejemplo, por extrusión o moldeo por inyección.

35 Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es superar los inconvenientes de la técnica anterior proporcionando un producto que contiene fibra de celulosa en el que la celulosa se ha modificado al menos parcialmente a dialcohol celulosa.

40 El aspecto principal de la presente invención se refiere a un producto de acuerdo con la reivindicación 1. En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar el producto de acuerdo con la presente invención, en el que el método comprende

45 a) proporcionar un material que comprende fibras de celulosa en el que las fibras de celulosa se modifican al menos parcialmente para contener dialcohol celulosa y en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada en el producto procesado por fusión es superior al 60 % en peso; y en el que el grado de conversión de la celulosa modificada al menos parcialmente en dialcohol celulosa, con base en el número total de enlaces C2-C3 oxidables en el material de celulosa, es al menos 10 %;

50 b) opcionalmente dejar que el material absorba humedad o agua durante un período de tiempo suficiente o hasta que se haya absorbido una cantidad suficiente de agua o humedad; y

55 c) procesar por fusión el material en el producto.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un material que comprende fibras de celulosa en el que las fibras de celulosa se modifican al menos parcialmente en dialcohol celulosa y en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada en el material es superior al 60 % en peso; en el que el grado de conversión de la celulosa al menos parcialmente modificada en dialcohol celulosa, con base en el número total de enlaces C2-C3 oxidables en el material de celulosa, es al menos 10 %; y en el que el material opcionalmente ha absorbido 5-40 % en peso de humedad o
60 agua.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un método de procesamiento por fusión de un producto que contiene fibra de celulosa, en el que el método comprende:

65

a) proporcionar un material que comprende fibras de celulosa modificada en el que las fibras de celulosa modificada se modifican al menos parcialmente en dialcohol celulosa;

b) dejar que el material absorba humedad o agua durante un período de tiempo suficiente o hasta que haya absorbido suficiente cantidad de agua o humedad; y

c) procesar por fusión el material en un producto.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere al uso del producto como barrera contra gases, tal como barrera contra el oxígeno y/o el vapor de agua.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere al uso del producto como una barrera contra líquidos, tal como una barrera contra el agua.

En un séptimo aspecto, la presente invención se refiere a un material que comprende fibras de celulosa en el que las fibras de celulosa se modifican al menos parcialmente en dialcohol celulosa y en el que el material ha absorbido 5-40 % en peso de humedad o agua.

Breve descripción de las figuras

Figura 1, esquema de reacción esquemático de la modificación de celulosa en dialcohol celulosa.

Figura 2, Mediciones de análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) que divulgan la temperatura de transición vítrea aparente en diversas condiciones de humedad relativa.

Descripción detallada de la invención

En la presente solicitud, los términos "sorb" o "sorción" abarcan tanto la adsorción como la absorción.

En la presente solicitud, el término "celulosa" también abarca hemicelulosa a menos que se indique lo contrario.

En la presente solicitud, el término "proceso por fusión" indica un proceso en el que la temperatura es lo suficientemente alta como para hacer que el material procesado fluya de forma similar a los termoplásticos fundidos.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar productos procesados por fusión de celulosa o material que contiene celulosa y, por lo tanto, se puede reducir la cantidad de plásticos derivados de fósiles. Es bien sabido que la celulosa es muy difícil de moldear o conformar, por ejemplo mediante extrusión o moldeo por inyección, en un producto. El experto en la materia sabe que el material polimérico se ablanda por absorción de humedad o a temperatura elevada, sin embargo, también sabe que no es lo mismo que ser procesable por fusión. Para superar este problema, una forma común ha sido utilizar una mezcla de celulosa y otro polímero termoplástico. La presente invención facilita la preparación de productos que comprenden hasta un 100 % de material de fibra celulósica y no hay necesidad de agregar ningún aditivo como plastificante durante el procesamiento.

La celulosa es un polisacárido que se encuentra en la pared celular primaria de las plantas y la celulosa y los derivados de la celulosa se pueden encontrar en una variedad de productos diferentes, tales como papel, cartón, textiles, implantes y pólvora. La celulosa de la presente invención puede ser de origen lignocelulósico tal como de madera.

Las fibras de celulosa utilizadas al preparar el material y el producto de acuerdo con la presente invención pueden tener, pero no se limitan a un diámetro promedio de al menos 1 μm , tal como al menos 5 μm , o al menos 8 μm , o al menos 12 μm . La longitud promedio de las fibras es preferiblemente de al menos 0,3 mm, tal como 0,3-4 mm.

Debe enfatizarse que existe una gran diferencia entre las fibras de celulosa y las fibrillas o nanofibrillas. Las fibrillas tienen un diámetro de unos pocos nanómetros, mientras que las fibras están en el rango de los micrómetros, es decir, las fibras son mil veces más grandes. Por lo tanto, muchas propiedades que exhiben las fibrillas no se ven en las fibras.

La celulosa puede ser cualquier celulosa adecuada tal como la celulosa obtenida de la fabricación de pulpa. En una realización, la celulosa se obtiene del proceso Kraft. En otra realización la celulosa se obtiene a partir de pulpa blanqueada del proceso Kraft. La celulosa obtenida de un proceso de fabricación de pulpa usualmente contiene también hemicelulosa. Sin embargo, la hemicelulosa también sufrirá la modificación tal o similar a la descrita en este documento.

El producto procesado por fusión

El producto de acuerdo con la presente invención es un producto moldeado o colado obtenido mediante un proceso por fusión que puede seleccionarse de pero no se limita a moldeo por inyección, extrusión, fundición por extrusión,

moldeo por inyección por extrusión, recubrimiento por extrusión o moldeo por compresión por extrusión. El material usado en la presente invención es extrudible, lo que facilita la preparación de productos que tienen un perfil o sección transversal más complejo por extrusión o moldeo por inyección o una combinación de operaciones de procesamiento por fusión, del material que contiene celulosa.

Modificando parcialmente las fibras de celulosa en dialcohol celulosa, el material que contiene celulosa se procesará por fusión más fácilmente. La modificación en dialcohol celulosa se puede realizar en dos etapas, donde la primera etapa es la oxidación de la celulosa sobre/dentro de las fibrillas que constituyen la fibra de celulosa a dialdehído celulosa en la medida deseada. Esta es principalmente una reacción heterogénea realizada en una suspensión de fibras. Un agente de oxidación preferido es un peryodato tal como peryodato de sodio. A continuación, los grupos dialdehído de la celulosa se reducen a dialcohol celulosa, por ejemplo, utilizando un hidruro tal como un hidruro de boro, por ejemplo, borohidruro de sodio.

La modificación de los enlaces C2-C3 oxidables de las unidades monómeras de glucosa de las moléculas de celulosa tiene lugar en primer lugar en la superficie de las nanofibrillas de celulosa que constituyen las fibras. A medida que avanza la modificación, se cree que las nanofibrillas modificadas obtienen una estructura de núcleo-cubierta y, por lo tanto, a partir de la cubierta de dialcohol, obtienen propiedades mecánicas y físicas que se asemejan a las propiedades de los polímeros termoplásticos, que son ventajosas en los procesos de moldeo por extrusión e inyección.

El tiempo de oxidación depende en parte del agente oxidante, la concentración del mismo, así como la concentración de celulosa y la temperatura donde a mayor concentración y mayor temperatura disminuye el tiempo de oxidación. Como ejemplo no limitativo, el tiempo de oxidación puede ser de 0,1 a 40 horas, tal como de 1 a 35 horas, de 10 a 30 horas o de 20 a 25 horas. En una realización, el tiempo de oxidación es de 0,5 a 4 horas, tal como de 1 a 2 horas. La temperatura de oxidación puede ser pero no se limita a 20-60 °C, tal como 30-50 °C. Sin embargo, un mayor tiempo de oxidación da como resultado un mayor grado de modificación que, a su vez, puede hacer que el material sea más susceptible a la decoloración durante la etapa de procesamiento por fusión.

Cuando se determina el grado de modificación o conversión de la celulosa en dialcohol celulosa, la primera etapa es determinar el grado de conversión en dialdehídos. Esto se hace utilizando el método de "determinación del contenido de carbonilo" que se describe a continuación. La conversión se da como un porcentaje de la cantidad máxima de conversión suponiendo celulosa pura como material de partida. En la segunda etapa, se supone que todos los aldehídos se convierten en alcoholes (lo que también puede respaldarse mediante una segunda determinación del contenido de carbonilo) a menos que haya cualquier indicación o descripción que indique lo contrario.

El grado de conversión de celulosa en antes de la reducción a dialcohol celulosa es preferiblemente superior al 13 %, tal como superior al 18 % o superior al 20 %, con base en el número total de enlaces C2-C3 oxidables en el material de celulosa natural. Además, el grado de conversión puede ser inferior al 60 %, tal como inferior al 50 %. En una realización, el grado de conversión a dialdehído celulosa está entre 22 % y 49 %, tal como entre 24 % y 45 %. El grado de modificación o conversión de las fibras de celulosa en dialcohol celulosa puede ser de al menos 10 %, o al menos 20 %, o al menos 30 %, o al menos 32 %, o al menos 40 %, o al menos 50 %, o al menos 60 %, preferiblemente menos del 100 %, o menos del 90 %, o menos del 80 % o menos del 70 %. En una realización, el grado de modificación es del 30 al 60 %, tal como del 32 al 40 % o del 40 al 50 %.

A medida que el grado de conversión a dialcohol celulosa se acerca al 100 %, la celulosa se disolverá y adoptará parcial o totalmente una forma no fibrosa. Es posible trabajar con este estado pero es menos deseable, ya que requiere que la celulosa se vuelva a flocular en material de celulosa sólido, que es una etapa de proceso extra no trivial. Cuando se solidifica de la solución, la celulosa estará más en forma de polvo que de fibras. Desde el punto de vista del proceso, el grado óptimo de conversión de la celulosa parece estar entre el 25 y el 60 %, tal como entre el 35 y el 50 %.

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

La cantidad de fibras de celulosa modificada en el producto puede ser del 1 al 100 % en peso. En una realización, la cantidad es 10 % en peso o más, o 20 % en peso o más, o 30 % en peso o más, 40 % en peso o más, o 50 % en peso o más, o 60 % en peso o más, o 61 % en peso o más, o 63 % en peso o más, o 65 % en peso o más, o 70 % en peso o más, o 75 % en peso o más, u 80 % en peso o más, u 85 % en peso más, o 90 % en peso o más, o 95 % en peso o más, o 100 % en peso.

Cuando la cantidad de fibra de celulosa modificada es inferior al 100 % en peso, el producto puede contener además al menos un segundo polímero que puede ser un polímero termoplástico y puede seleccionarse de un polímero natural, un derivado de polímero natural, una poliolefina, un copolímero de polietileno vinil alcohol, un poliéster, poliuretano, resina epoxi, un ácido poliacrílico, un ácido poli(met)acrílico o una poliamida, o una mezcla o un copolímero de dos o más de dichos polímeros. En una realización, uno de los segundos polímeros es un termoestable. En una realización, el termoestable se selecciona de poliéster, poliuretano y resina epoxi. En una realización, uno de los segundos polímeros es polietileno o polipropileno. En otra realización uno de los segundos polímeros es celulosa natural, hemicelulosa o almidón, o un derivado de celulosa natural, hemicelulosa o almidón. En otra realización, uno de los

segundos polímeros es celulosa natural. En otra realización, uno de los segundos polímeros es un derivado de celulosa. En otra realización, uno de los segundos polímeros es un copolímero de una poliolefina y un ácido acrílico o metacrílico. En otra realización, uno de los segundos polímeros es poli(ácido etilenacrílico) (EAA). En otra realización, uno de los segundos polímeros es ácido polietilenmetacrílico. En otra realización, uno de los segundos polímeros es tereftalato de polietileno (PET). En una realización, uno de los segundos polímeros es poli(tereftalato de butileno) (PBT). En una realización, uno de los segundos polímeros es poli(éter éter cetona) (PEEK). En una realización, uno de los segundos polímeros es un Nailon (poliamida) tal como Nailon 11, Nailon 12, Nailon 6 o Nailon 66. En una realización, uno de los segundos polímeros es un poliéster biodegradable tal como policaprolactona, ácido poliláctico o ácido poliglicólico. En una realización, el producto contiene dos o más segundos polímeros.

La cantidad total de los segundos polímeros puede ser 1-99 % en peso. En una realización, la cantidad total de los segundos polímeros es 10 % en peso o más, o 20 % en peso o más, o 30 % en peso o más, 40 % en peso o más, o 50 % en peso o más. En otra realización, la cantidad total del segundo polímero es superior al 1 % en peso pero inferior al 40 % en peso, inferior al 35 % en peso, inferior al 30 % en peso o inferior al 25 % en peso. En otra realización, la cantidad total del segundo polímero es del 10 al 50 % en peso, tal como del 39 al 12 % en peso, del 35 al 15 % en peso o del 20 al 30 % en peso.

El producto puede contener además cualquier aditivo adecuado tal como un plastificante, agente de reticulación, fibras de refuerzo, compatibilizador, agentes de relleno, antiespumante o pigmento. En una realización, el producto comprende un agente de reticulación tal como un poliol, polialdehídos, ácido policarboxílico, poliamina, isocianato, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), urea, aldehído formal y bisfenol A. Las fibras de refuerzo pueden seleccionarse de fibra de vidrio o fibra de carbono. En una realización, el producto comprende un agente de relleno tal como un agente de relleno mineral. Sin embargo, el producto también puede estar esencialmente libre de cualquier aditivo. En una realización, el producto está esencialmente libre de cualquier plastificante y compatibilizador. En una realización, el producto está esencialmente libre de cualquier agente de reticulación. En una realización, la cantidad de aditivo es del 0,5 al 10 % en peso. En una realización, la cantidad es inferior al 8 % en peso, inferior al 6 % en peso, inferior al 4 % en peso o inferior al 2 % en peso, pero preferiblemente al menos el 1 % en peso.

El producto puede ser una tapa, un cierre, un dispositivo de cierre, la parte superior de un paquete, una abertura, un juguete, un contenedor, una parte de construcción, decoración de interiores o una parte de automóvil. Las partes automotrices pueden ser partes interiores o debajo del capó, partes estructurales y aplicaciones sin soporte de carga. Como parte de construcción o decoración de interiores, el producto se puede utilizar como perfil, listón, borde o rodapié.

Las propiedades mecánicas se pueden adaptar variando el tipo y la cantidad del segundo polímero y/o cambiando el grado de modificación. Por ejemplo, al aumentar el contenido de celulosa modificada cuando se mezcla con un polímero blando, tal como EAA, el material obtenido mostró un aumento significativo en el módulo elástico y resistencia a la fluencia.

Sin estar ligado a la teoría, se cree que la modificación de las fibras de acuerdo con la presente invención aumentará la dispersión de las fibras cuando se mezclen con un segundo polímero, lo que conducirá a un número reducido de desprendimientos o despegado de fibras, es decir, la matriz no se adhiere correctamente a la fibra.

Los productos tienen buenas propiedades de barrera contra gases, tales como propiedades de barrera contra el oxígeno y/o el vapor de agua. También puede funcionar como una barrera líquida, por ejemplo, para bebidas, alimentos líquidos, aceites, champús, jabón o agua, etc. El material es menos sensible a la degradación por la humedad y podría usarse como capas extrudidas en un laminado para empaquetado de líquidos. Además, cuando se usa un segundo polímero, también se cree que la fuerte interacción entre los dos polímeros diferentes es beneficiosa para las propiedades de barrera.

El producto divulga propiedades de permeabilidad al vapor de agua y permeabilidad al oxígeno como se muestra en los ejemplos que confirman su idoneidad como barrera. La permeabilidad al vapor de agua ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{kPa} \cdot 24\text{h}$) de acuerdo con la norma ASTM F1249-06, medida a una humedad relativa (HR) del 50 % y una temperatura de 23 °C, puede ser 100 o inferior, 80 o inferior, 50 o inferior, o 30 o inferior, o 10 o inferior. La permeabilidad al oxígeno ($\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{kPa} \cdot 24\text{h}$) de acuerdo con la norma ASTM D3985, medida a una humedad relativa del 50 % y una temperatura de 23 °C, puede ser 200 o inferior, 150 o inferior, 100 o inferior, o 50 o inferior. La presente invención también proporciona productos que tienen una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) baja. Era inesperado que los productos procesados por fusión, moldeados por inyección exhibieran tan buenas propiedades mecánicas y de barrera, ya que estos procesos tienden a descomponer las fibras.

Las propiedades de barrera del producto lo hacen adecuado cuando se emplea en aplicaciones de empaque, tal como capas recubiertas por extrusión y dispositivos de apertura, cierres y tapas moldeados.

El método de procesamiento por fusión.

La modificación de las fibras de celulosa se puede realizar de acuerdo con el método descrito en el documento PCTSE2016/050663

El material que se va a procesar por fusión comprende fibras de celulosa modificadas y, opcionalmente, uno o más segundos polímeros. La celulosa modificada se puede proporcionar en cualquier forma adecuada, tal como papel, polvo, partículas o gránulos. Cualquier mezcla de la celulosa modificada con un segundo polímero se puede realizar de cualquier forma adecuada. De acuerdo con una realización, la celulosa modificada se puede combinar con un polímero termoplástico como compuesto de mezcla maestra, por ejemplo, en forma de partículas o gránulos.

A continuación, se puede dejar que el material absorba la humedad o el agua. La sorción se puede realizar dejando el material en un ambiente que contenga humedad durante un periodo de tiempo suficiente, hasta que el material haya absorbido una cantidad suficiente de humedad o agua. El entorno que contiene humedad puede ser un recipiente con vapor. El material también puede absorber agua añadiendo agua al material o sumergiendo el material en agua durante un período de tiempo suficiente. La celulosa absorberá menos humedad o agua si se aumenta la temperatura durante la sorción y, por lo tanto, las temperaturas no deben aumentarse demasiado. En una realización, la sorción se realiza a 30 °C o menos, tal como a temperatura ambiente. La humedad relativa (HR) durante la adsorción puede ser del 30 al 100 %, tal como del 50 al 99 % o del 70 al 95 %. El material se puede dejar en el ambiente que contiene humedad durante al menos 5 minutos, o al menos 15 minutos, o al menos 30 minutos o al menos 1 hora, o al menos 2 horas. El material puede dejarse inmerso en agua o sumergirse en el agua. En una realización, el material se deja inmerso o se sumerge en agua durante al menos 10 segundos o al menos 30 segundos o al menos 1 minuto. En otra realización, el material se deja inmerso o se sumerge durante 1-10 segundos. El tiempo de sorción depende en parte de la cantidad de material y del método de adición de humedad o agua. En una realización, el material se trata en un ambiente que contiene humedad que tiene una humedad relativa de 70-100 % durante al menos 10 minutos. El contenido de humedad del material después de esta etapa puede ser del 5 al 40 % en peso, tal como del 10 al 30 % en peso.

Permitiendo que el material absorba la humedad, el material puede procesarse por fusión más fácilmente ya que se necesita una temperatura más baja y menos fuerza. Además, se cree que la sorción inhibe la decoloración durante el procesamiento ya que se puede reducir la temperatura de procesamiento. Un material al que no se le permite absorber humedad debe tener preferiblemente un alto grado de modificación para facilitar el procesamiento por fusión del material con alto contenido de celulosa. Por ejemplo, el procesamiento en seco (es decir, material al que no se le ha permitido absorber humedad de agua) con un contenido de celulosa de al menos 70 % tendría preferiblemente un grado de modificación de al menos 30 %, o al menos 40 %, o al menos al menos el 50 %, o al menos el 60 % pero preferiblemente menos del 95 %, o menos del 90 %, o menos del 80 % o menos del 70 %. En una realización, el grado de modificación es del 30 al 60 %, por ejemplo, del 40 al 50 %. El material puede tener un alto grado de modificación y se le ha permitido absorber la humedad. El uso y la cantidad de un segundo polímero también pueden afectar las propiedades de procesamiento por fusión.

A continuación, el material puede combinarse o procesarse por fusión a 60-200 °C, dependiendo de las propiedades del material, utilizando cualquier técnica adecuada, tal como una extrusora de tornillo por fusión o una extrusora de doble tornillo. Durante el proceso de composición o fusión, la temperatura puede ser lo suficientemente alta para que el material fluya. La composición o el procesamiento por fusión se puede describir como un proceso por fusión en el que la temperatura es lo suficientemente alta como para fundir o impartir al material un estado similar al fundido, o hacerlo lo suficientemente blando para que fluya. Para la composición de material al que se le ha permitido absorber la humedad, se puede usar una temperatura más baja, tal como 60-100 °C o 70-90 °C. Para material seco, es decir, material al que no se le ha permitido absorber humedad o agua, se puede usar una temperatura de 120-160 °C, como 130-150 °C. La composición del material se puede realizar durante 5-10 minutos. A veces se prefieren temperaturas más bajas, ya que reduce el riesgo de decoloración.

El material se procesa por fusión, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión, fundición por extrusión, moldeo por inyección por extrusión, moldeo por compresión por extrusión o recubrimiento por extrusión. En una realización, el producto se procesa en estado fundido por extrusión y/o moldeo por inyección.

En una realización, el producto se prepara mezclando primero el material. El material compuesto se convierte luego en partículas o gránulos de tamaño adecuado, por ejemplo, mediante corte o trituración. Luego, los gránulos se extruyen usando un tornillo de extrusión y se presionan a través de una boquilla y en un molde o en una hebra o una película.

Mediante la extrusión de una película del material sobre un rodillo de enfriamiento o sobre un sustrato que está dispuesto sobre un rodillo, se pueden preparar películas extrudidas o sustratos recubiertos. Las películas fundidas por extrusión se pueden estirar en cualquier dirección para alinear las fibras o las cadenas poliméricas, con el fin de mejorar varias propiedades, tal como las propiedades mecánicas, de las películas.

Cuando el material se moldea por inyección, puede combinarse primero en una extrusora separada o puede agregarse al aparato de moldeo por inyección directamente, opcionalmente, junto con el segundo polímero opcional y los aditivos

opcionales. El moldeo por inyección puede ser una etapa en una línea de producción en la que el producto se moldea por inyección directamente en el lugar, denominado moldeo por inyección en línea.

El procesamiento por fusión se realiza a una temperatura adecuada para la composición específica del material, dependiendo de las temperaturas de transición vítrea y/o la temperatura de fusión. Por ejemplo, el moldeo por inyección se puede realizar a una temperatura de 100-150 °C, tal como 120-130 °C para un material que comprende fibras de celulosa modificadas y poli(ácido etileno acrílico). Si la celulosa tiene un mayor contenido de humedad, se puede bajar la temperatura.

El material que se va a procesar puede contener además cualquier aditivo adecuado, tal como un plastificante, un agente de reticulación, un compatibilizador, un agente de relleno, un antiespumante o un pigmento. Sin embargo, el material también puede estar esencialmente libre de cualquier aditivo. En una realización, el material está esencialmente libre de cualquier plastificante además del agua o la humedad opcionales de la etapa de sorción. En otra realización, el material está esencialmente libre de cualquier compatibilizante. En una realización, el producto está esencialmente libre de cualquier agente de reticulación.

Ejemplos

Ejemplo 1

Fibras

Las fibras kraft blanqueadas secas (K46) fueron proporcionadas por SCA AB (fábrica de pulpa de Östrand, Suecia). Antes de su uso, las fibras se empaparon en agua y se desintegraron y luego se batieron mecánicamente en un molino Voith hasta una entrada de energía de 160 Wh/kg (aproximadamente 30 SR).

Productos químicos

(Meta)peróxido de sodio para la oxidación de la celulosa, isopropanol ($\geq 99,8$ % de pureza) utilizado como depurador de radicales y clorhidrato de hidroxilamina para la determinación del grado de oxidación. Se usó borohidruro de sodio para reducir la dialdehído celulosa a dialcohol celulosa. Estos y todos los demás productos químicos, tales como el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio, eran todos de grado analítico.

Oxidación de la celulosa

Bajo agitación, se añadieron 5,4 gramos de peróxido de sodio por gramo de fibra a una suspensión de 4 g/l de fibra que contenía isopropanol al 6,3 % (en volumen) como depurador de radicales para evitar reacciones secundarias y escisión de cadena. Para evitar además la escisión de la cadena, las reacciones de oxidación se realizaron en la oscuridad durante 16 h, 24 h o 32 h antes de que la reacción terminara mediante filtración y lavado a fondo con agua desionizada. Se determinó que el grado de conversión a dialdehído celulosa, suponiendo celulosa pura como material de partida, era del 32 %, 46 % y 55 % (en lo sucesivo, Fibra32, Fibra46 y Fibra55), respectivamente, por reacción con clorhidrato de hidroxilamina y titulación con hidróxido de sodio de acuerdo con un procedimiento descrito anteriormente.

Reducción de celulosa

A continuación, las fibras se suspendieron a 4 g/l y la dialdehído celulosa formada se redujo a dialcohol celulosa mediante la adición de 0,5 g de borohidruro de sodio por gramo de fibras. Para limitar el aumento de pH a aproximadamente pH 10 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 en 4 h (el análisis no muestra un contenido medible de aldehídos restantes después de este tiempo), seguido de filtración y lavado a fondo.

Preparación de papel

Hojas manuales con un gramaje aproximado de 150 gr.² se prepararon utilizando agua del grifo en un formador de hojas Rapid Köthen (Paper Testing Instruments, Austria). Las hojas se secaron a 93 °C bajo una presión reducida de 95 kPa. A continuación, las hojas se almacenaron a 23 °C y 50 % de HR hasta su posterior prueba/uso.

Ejemplo 2

Para probar el efecto del aumento de escala de la modificación y tener suficiente material para series de prueba más largas, se utilizó la siguiente configuración experimental:

La modificación se hizo como se describe en el Ejemplo 1 pero en lugar de un contenido seco de 0,4 % se aumentó a 4 %, la cantidad de agente de oxidación se redujo a 1,4 g (NaIO₄)/g de fibra y la temperatura se elevó a 50 °C para

reducir el tiempo de reacción a 3-4 horas. El grado de oxidación se determinó por análisis del contenido de carbonilo en un 38 % (estas fibras se denominarán de ahora en adelante Fibra38).

5 Durante la etapa de reducción, la cantidad de agente reductor se redujo de 0,5 g/g de fibra a 0,2 g/g de fibra (la reducción total de aldehídos se midió mediante la determinación del contenido de carbonilo).

Ejemplo 3

10 Con el fin de obtener una mayor comprensión de las propiedades higro y termomecánicas de la celulosa modificada, se realizó un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) sobre un número selecto de humedades relativas. Todas las pruebas de DMTA se realizaron en un entorno controlado utilizando un Q800 DMTA de TA Instruments con una cámara de temperatura y humedad controladas. Se mantuvo una humedad relativa aproximadamente constante ($\pm 2,5$ % en todos los puntos de datos de este manuscrito excepto los resultados de DMTA a 113 °C y alta humedad, que tienen un error máximo de ± 12 % en la humedad) durante cada prueba (0 %, 50 %, 60 % y 70 % de HR). Se logró la
15 humedad relativa deseada y una temperatura de 10 °C y luego se mantuvo durante los primeros 120 min de la prueba. Después de 120 min, la temperatura se barrió de 10 a 113 °C durante 206 min, se mantuvo a 113 °C durante 30 min, se barrió de 113 a 10 °C durante 206 min y luego se mantuvo a 10 °C durante 30 min. Este ciclo de temperatura se realizó tres veces o hasta que la muestra falló. Se obtuvieron varios parámetros de salida, incluida la humedad relativa cerca de la superficie de la muestra, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. Los datos del primer ciclo
20 de temperatura no se utilizaron debido a los efectos de histéresis (es decir, el primer ciclo y los siguientes mostraron resultados ligeramente diferentes). Por lo tanto, solo se utilizaron el segundo ciclo y los siguientes en el análisis de datos. Los picos en el módulo de pérdida durante los barridos de temperatura se definieron como la temperatura de transición vítrea aparente.

25 Los resultados se divulgan en la figura 2.

Ejemplo 4

30 Condiciones de procesamiento de compuestos a base de dialcohol-celulosa-fibra (en lo sucesivo denominada fibraX, donde X denota el grado de modificación).

Instrumentos:

35 Mezclador DSM Micro 5 ml: MC 5 (DSM, Xplore Instruments BV, Países Bajos)

Thermo Scientific HAAKE MiniJet Pro - Thermo Fisher Scientific

Procesamiento asistido por fibra de celulosa y EAA:

40 El material obtenido en los Ejemplos 1 y 2 se usó para preparar productos moldeados por inyección. Se prepararon materiales compuestos con diferente contenido de fibra y EAA, así como un producto 100 % fibra. Los diferentes contenidos se ven en las tablas 1 a 4.

45 Formación de la composición

T = 120 °C
v = 30 o 60 rpm
t = 5 minutos

50 Inyección

T = 120-140 °C
Pi = 1000 bares
t = $\approx$ 10 minutos

55 La fuerza requerida durante la composición (extrusión) para los diferentes materiales se muestra en las tablas 1, 2 y 5.

60 Las pruebas de DMTA se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D882: Temperaturas de transición alfa (Ta) como valor pico del módulo de pérdida (E"); Factor de amortiguamiento como valor pico de tan delta; Módulo de almacenamiento (E') a -20 °C y a 25 °C (TA).

ES 2 911 203 T3

Tabla 1. Tabla sobre la fuerza necesaria durante el moldeo por inyección de material que contiene diferentes cantidades (10-90 % en peso) de dialcohol celulosa.

MUESTRA	FUERZA [N]
EAA 60 rpm	1500
10 % Fibra 38/EAA 60 rpm	1700
30 % Fibra 38/EAA 60 rpm	2100
50 % Fibra 38/EAA 60 rpm	2600
70 % Fibra 38/EAA 60 rpm	4000
90 % Fibra 38/EAA 30 rpm	4800

Tabla 2. Tabla sobre la fuerza necesaria durante la composición (extrusión) de material que contiene 70 % en peso de dialcohol celulosa con un grado creciente de conversión a dialcohol celulosa.

MUESTRA	FUERZA [N]
EAA	1500
70 % Fibra32/EAA 30 rpm	4100
70 % Fibra46/EAA 60 rpm	3100
70 % Fibra55/EAA 60 rpm	2600

5 Tabla 3. Tabla sobre propiedades mecánicas de materiales que contienen diferentes cantidades de dialcohol celulosa.

MUESTRA	E' a -20 °C [MPa]	E' a TA [MPa]	Factor de amortiguamiento [°C]	Ta [°C]
EAA 60 rpm	1530	220	27.7	8.8
10 % Fibra 38/EAA	2030	520	28.5	9.8
60 rpm				
30 % Fibra 38/EAA 60 rpm	2810	987	29.7	14.5
50 % Fibra 38/EAA 60 rpm	3900	1800	42.4	19.1
70 % Fibra 38/EAA 60 rpm	6790	3190	51.0	22.2
90 % Fibra 38/EAA 30 rpm	9170	4370	68.4	27.1

Tabla 4. Tabla sobre propiedades mecánicas de materiales que contienen diferentes cantidades de dialcohol celulosa.

MUESTRA	E _{de Young} [MPa]	σ _{fluencia} [MPa]	σ _{rotura} [MPa]	ε _{rotura} [%]	Energía _{rotura} [Jg ⁻¹]
EAA 60 rpm	110	2.7	10.6	174.6	5.50
10 % Fibra 38/EAA 60 rpm	380	4.3	12.5	56.3	1.71
30 % Fibra 38/EAA 60 rpm	980	8.4	12.7	27.4	1.11
50 % Fibra 38/EAA 60 rpm	1900	14.3	19.2	7.2	0.31
70 % Fibra 38/EAA 60 rpm	3210	19.0	24.2	5.3	0.25

10

Asistencia de H₂O:

15 100 % fibra, 38 % (Fibra 38) y 55 % (Fibra 55) conversión a dialcohol celulosa, acondicionada hasta contenido de humedad constante a HR>90 %

Formación de la composición

20 T = 80 °C
v = 60 rpm
t = 5 minutos

Inyección

T = 120-140 °C

Pi = 1000 bares

t ≈ 10 minutos

Los materiales se extruyeron (combinaron) secos o húmedos (90 % de humedad relativa) a 120 °C u 80 °C a 30 o 60 rpm y se inyectaron. A continuación, las muestras inyectadas se secaron a 105 °C durante 2 horas. Las mediciones de tensión-deformación se realizaron usando un Instron 5944 a 23 °C y 50 % de HR.

Tabla 5. Tabla sobre la fuerza necesaria durante la composición (extrusión) de material que contiene 100 % en peso de Fibra 55: muestras secas y húmedas y Fibra 38 húmeda.

MUESTRA	FUERZA [N]
100 % Fibra55 secado 120 °C 30 rpm	4900
100 % Fibra55 HR>90 % 80 °C 60 rpm	1500
100 % Fibra38 HR>90 % 80 °C 60 rpm	2000

Tabla 6. Prueba de tracción para 100 % Fibra55: muestras secas y húmedas.

MUESTRA	E _{de Young} [GPa]	σ _{fluencia} [MPa]	σ _{rotura} [MPa]	ε _{rotura} [%]
100 % Fibra55 secado 120 °C 30 rpm	10.2	-	13.1	0.2
100 % Fibra55 HR>90 % 80 °C 60 rpm	12.2	-	5.5	0.1

Como se vio anteriormente, el material con alto contenido de fibra de celulosa se puede extrudir y moldear por inyección a una temperatura razonable sin la adición de ningún aditivo tal como plastificante o compatibilizador. Además, el material obtenido también tiene buenas propiedades mecánicas.

Ejemplo 5.

Se sabe que la celulosa densa es una buena barrera contra el oxígeno, pero no tan buena barrera contra el vapor de agua. Para evaluar las propiedades de barrera del material procesado por fusión, se prensaron en piezas calientes de material moldeado por inyección entre dos superficies lisas a una presión en el rango aproximado de 15-50 MPa y condiciones adicionales de acuerdo con la tabla 5. Las películas formadas fueron luego enmascaradas usando máscaras de lámina de aluminio de doble adhesivo diseñadas a medida y se midió la transmitancia de oxígeno y vapor de agua al 50 % de HR usando un Mocon MOCON OX-TRAN® 21/2 y MOCON PermaTran-W 33/3, respectivamente. El material utilizado fue Fibra38. El área de prueba fue de 2,5 cm². Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Mediciones de propiedades de barrera de celulosa modificada al 100 % en peso (100 Fibra38) y materiales de celulosa modificada (Fibra38) y un segundo polímero (EAA o alcohol polivinílico (PVA)) en diferentes relaciones. WVTR es la Tasa de Transmisión de Vapor de Agua y OTR es la Tasa de Transmisión de Oxígeno.

Material	Prensado en caliente (temperatura, tiempo)	Espesor (um)	OTR ¹	O ₂ permeabilidad ²	WVTR ³	permeabilidad al vapor ⁴
100 fibra38	150 °C, 5+ 2 minutos	383	10	38	4.4	1.2
50/50 Fibra38/EAA	90 °C, 2,5 min	437			268	83
50/50 Fibra38/EAA	90 °C, 2,5 min	326			94	22
70/30 Fibra 38/PVA	150 °C, 5 minutos	465			1966	650
70/30 Fibra 38/PVA	150 °C, 5 minutos	756	11	82	171	92
70/30 Fibra38/EAA	90 °C, 3 minutos	250	46	113		
70/30 Fibra38/EAA	90 °C, 3 minutos	332	115	377		

¹(ml/(m²*24h))
²(ml*mm/ (m²*kPa*24 h)) ASTM D3985
³(g/(m²*24 horas))
⁴(g*mm/(m²*kPa*24h))

Ejemplo 6.

RISE Processum AB realizó una producción piloto del material de fibra de celulosa modificada.

- 5 Se añadió pulpa (39 kg, 4,5 % de contenido seco) a un reactor de acero inoxidable de 50 litros con un agitador mecánico y se calentó hasta 51 °C. Se añadieron 2,5 litros de isopropanol seguidos de 2,5 kg de peryodato de sodio. La mezcla de reacción se agitó durante 105 minutos. El reactor se vació por el fondo y se filtró (filtro FSI tamaño 2) y se lavó rápidamente con agua desionizada con el fin de bajar la temperatura y eliminar el exceso de peryodato. La pulpa o producto se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 10 $\mu\text{S/cm}$.

- 15 El producto se suspendió en agua y 7,5 kg de hielo hasta un peso total de 37 kg. El producto enfriado se colocó en el reactor y se añadió NaBH_4 (350 g en alrededor de 2 litros de agua) durante 3 minutos. La temperatura se monitorizó para evitar una temperatura superior a 10 °C. Se continuó agitando durante 1 hora y el producto de reacción se vació por el fondo del reactor. El producto de reacción se filtró utilizando bolsas de filtro (filtro FSI tamaño 2) y se lavó rápidamente con agua desionizada para eliminar el NaBH_4 restante. El producto se lavó hasta que la conductividad del agua de lavado fue de menos de 10 $\mu\text{S/cm}$. El producto filtrado y lavado se deshidrató usando una prensa de tornillo mecánica hasta un contenido seco de 10-15 %.

- 20 Se determinó que el contenido de carbonilo después de la etapa de oxidación era de 5,2 mmol/g y el rendimiento total era del 48,5 %.

Ejemplo 7.

- 25 Se prepararon tapas del material obtenido del Ejemplo 6 y se midieron en relación con el índice de flujo en fundición y la OTR (Tasa de Transmisión de Oxígeno). Los resultados se muestran en las Tablas 8 y 9.

- 30 Las tapas (80 % en peso de celulosa modificada y 20 % en peso de EAA) se moldearon por inyección utilizando un BOY 12A de Dr Boy GmbH & Co. El moldeo por inyección se realizó a una presión de 2200-2400 bar, a una temperatura de 130 °C y a una velocidad de inyección de 14ccm/seg.

Las tapas de colores también se moldearon por inyección usando 2-3 % en peso de pigmento.

- 35 Tabla 8. Mediciones del índice de flujo en fundición de fibras vírgenes, MFC y celulosa modificada/EAA (sin pigmento).

Propiedad	Fibras de celulosa virgen	CMF*	Celulosa modificada y 20 % en peso de EAA
MFR.** 190 °C-5kg	No se funde	No se funde	5g/min
El flujo en fundición se probó de acuerdo con ISO 1133: 1999			
*MFC es celulosa microfibrilada			
**MFR - Relación de flujo en fundición			

- 40 Las mediciones de OTR se realizaron utilizando el mismo instrumento que se describe anteriormente. Las muestras para las mediciones OTR se pegaron con epoxi en un soporte especial y se midieron en 3 climas diferentes a un nivel de oxígeno del 21 %: 23 °C y 50 % de HR (21 % 23 °C /50 % de HR), 23 °C y 80 % de HR (21 % 23 °C /80 % de HR) y 38 °C y 90 % de HR (21 % 38 °C /90 % de HR). Se tomaron lecturas cuando OTR alcanzó el equilibrio. Se utilizaron como referencia tapas de LDPE (Polietileno de Baja Densidad) comercialmente disponibles. El grosor dado es la parte superior, los bordes son algo más gruesos (0,88 mm y 0,86 mm).

- 45 Tabla 9. Mediciones de Tasa de Transmisión de Oxígeno para muestras de 0,8 mm de espesor (promedio). La unidad es cc/part/24h

Clima	Celulosa modificada y 20 % EAA	LDPE
21%02 38 °C/90 % de HR	0.016	0.184
21%02 23 °C /80 % de HR	0.001	0.078
21%02 23 °C /50 % de HR	0.001	0.084

Las tapas mostraron muy buenos resultados de OTR, lo cual es inesperado ya que el moldeo por inyección es un método bastante duro para las fibras.

Ejemplo 8.

El 100 % en peso del material de fibra de celulosa modificada (estado seco) obtenido en el Ejemplo 6 se extruyó por fusión utilizando un BOY 12A, de Dr Boy GmbH Co, a una temperatura de 130 °C y una presión de 2200-2400 bares

REIVINDICACIONES

1. Un producto procesado por fusión que comprende fibras de celulosa en el que las fibras de celulosa se modifican al menos parcialmente para contener dialcohol celulosa y en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada en el producto procesado por fusión es superior al 60 % en peso; y
5 en el que el grado de conversión de la celulosa al menos parcialmente modificada en dialcohol celulosa, con base en el número total de enlaces C2-C3 oxidables en el material de celulosa, es al menos 10 % pero menos de 70 %.
2. El producto procesado por fusión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada en el producto procesado por fusión es o del 61 % en peso o más, o del 63 % en peso o más, o del 65 % en peso o más, o del 70 % en peso o más, o del 75 % en peso o más, o del 80 % en peso o más, o del 85 % en peso más, o del 90 % en peso o más, o del 95 % en peso o más, o del 100 % en peso
10
3. El producto procesado por fusión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada en el producto procesado por fusión es inferior al 100 % en peso y en el que el producto contiene además un polímero termoplástico tal como un polímero natural, un derivado de polímero natural, una poliolefina, un copolímero de polietilén vinil alcohol, un poliéster, un ácido poliacrílico o una poliamida, o un copolímero o una mezcla de dos o más de dichos polímeros en el que el polímero termoplástico es preferiblemente una poliolefina, más preferiblemente polietileno o propileno o preferiblemente en el que el producto contiene además un polímero natural en el que el polímero natural es celulosa, hemicelulosa o almidón natural o un derivado de celulosa, hemicelulosa o almidón natural.
15 20
4. El producto procesado por fusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grado de conversión de la celulosa al menos parcialmente modificada en dialcohol celulosa, con base en el número total de enlaces C2-C3 oxidables en el material de celulosa es al menos 20 %, o al menos 30 %, o al menos 32 %, o al menos 40 %, o al menos 50 %, o al menos 60 %, tal como 32 % a 40 %.
25
5. El producto procesado por fusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto se moldea por inyección, extrusión, fundición por extrusión, moldeo por inyección por extrusión, se recubre por extrusión o se moldea por compresión por extrusión.
30
6. El producto procesado por fusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto es una tapa, un dispositivo de cierre, la parte superior de un empaque, aberturas, juguete, contenedor, partes de construcción, decoración de interiores o partes de automóviles.
35
7. El producto procesado por fusión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto se moldea por inyección o se extruye y en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada es de al menos el 70 % en peso.
8. Un método para preparar el producto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el método comprende
40 a) proporcionar un material que comprende fibras de celulosa en el que las fibras de celulosa se modifican al menos parcialmente para contener dialcohol celulosa y en el que la cantidad de fibras de celulosa modificada en el producto procesado por fusión es superior al 60 % en peso; y
45 en el que el grado de conversión de la celulosa al menos parcialmente modificada en dialcohol celulosa, con base en el número total de enlaces C2-C3 oxidables en el material de celulosa, es al menos 10 % pero menos de 70 %;
- b) opcionalmente dejar que el material absorba humedad o agua durante un período de tiempo suficiente o hasta que se haya absorbido una cantidad suficiente de agua o humedad;
50 c) procesar por fusión el material en el producto; y
55 en el que la modificación de las fibras de celulosa se realiza en dos etapas, donde la primera etapa es oxidar la celulosa sobre/en las fibrillas, constituyendo las fibras de celulosa en dialdehído celulosa en la medida deseada y luego reduciendo los grupos dialdehído en la celulosa a dialcohol celulosa, y en el que la oxidación es principalmente una reacción heterogénea realizada en una suspensión de fibra.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se permite que el material absorba humedad o agua durante un período de tiempo suficiente o hasta que se haya absorbido una cantidad suficiente de agua o humedad antes del procesamiento por fusión del material.
60
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el grado de conversión de la dialcohol celulosa es al menos 20 %, o al menos 30 %, o al menos 40 %, o al menos 50 %, o al menos 60 %.
65

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el procesamiento por fusión se selecciona de moldeo por inyección, extrusión, fundición por extrusión, recubrimiento por extrusión, moldeo por compresión por extrusión y moldeo por inyección de extrusión, preferiblemente moldeo por inyección y/o extrusión.
- 5 12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se permite que el material absorba humedad o agua y en el que el moldeo por inyección o la extrusión se realizan a una temperatura de 60-100 °C, tal como 70-90 °C.
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el procesamiento por fusión se realiza a una temperatura de al menos 120 °C, o al menos 130 °C, o al menos 140 °C, o al menos 150 °C.
- 10 14. Uso del producto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 tal como barrera para gases, tal como barrera para oxígeno o vapor de agua, o como barrera para líquidos, tal como barrera para agua.

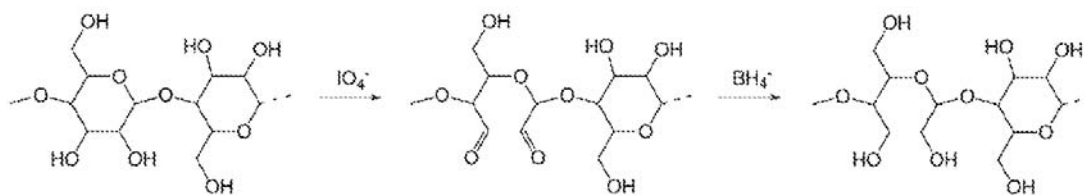


Figura 1.

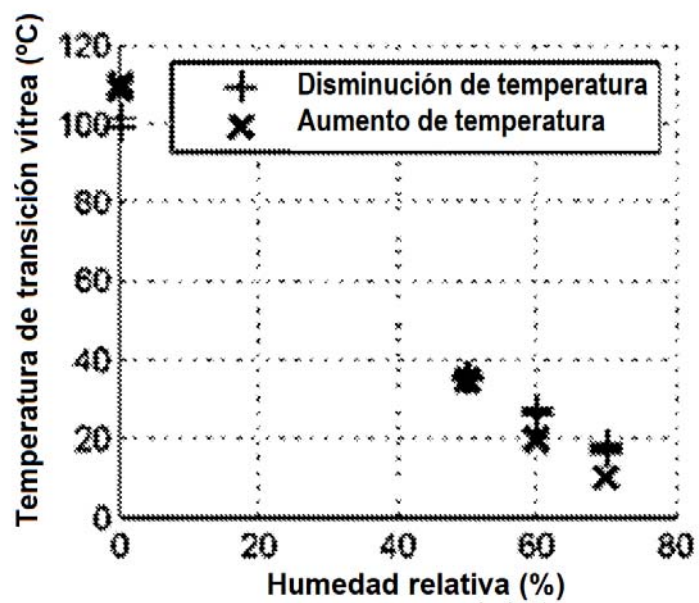


Figura 2.