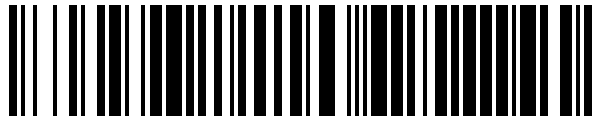


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 222 624**

21 Número de solicitud: 201830819

51 Int. Cl.:

B32B 9/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

31.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.01.2019

71 Solicitantes:

MELODEA LTD. (100.0%)

**The Institute of Plant Sciences and Genetics in
Agriculture - The Robert H. Smith Faculty of
Agriculture, Food and Environment - The Hebrew
University of Jerusalem - P.O. Box 12
7610001 Rehovot IL**

72 Inventor/es:

**AZERRAF, Clarite;
NEVO, Yuval;
LEIBLER, David Michael;
SHALOM, Tal Ben y
KULBAK, Einav**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **ARTICULOS MULTICAPA**

ES 1 222 624 U

DESCRIPCIÓN

Artículos multicapa

Campo tecnológico

5 La invención se refiere generalmente a artículos multicapa y usos de los mismos.

Antecedentes

10 Los nanocristales de celulosa (CNC) son una de las formas conocidas de la celulosa, el principal componente de las paredes de las células de árboles y plantas. Los CNC pueden estar presentes como solución de cristales líquidos en agua y se conoce que se autoensamblan a películas del orden de macroescala que tienen espesores en la nanoescala.

15 Los cristales de tamaño nano poseen propiedades ópticas y estructurales interesantes dependientes del tamaño. La capacidad de jugar con las variables de procesamiento proporciona la capacidad de controlar la estructura, composición, tamaño y nivel de dispersión de tales nanocristales.

Antecedentes de la técnica

20

[1] Documento de patente internacional WO2017/046798

[2] Documento de patente internacional WO2013/132491

Descripción general

25

Los inventores de la tecnología divulgada en este documento han desarrollado una estructura multicapa altamente estable y versátil o artículos, basados en nanomateriales de celulosa, tales como nanocristales de celulosa (CNC), que pueden ser adaptados y procesados para una variedad de aplicaciones y los cuales son materiales superiores a las hojas de aluminio
30 usadas, por ejemplo, en la industria de empaquetado de alimentos y los cuales presentan barreras superiores a gases, disolventes orgánicos, aceites y otros agentes.

Los artículos de la invención están libres de nanopartículas metálicas y son, así, adecuados para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo como materiales de empaquetado para
35 alimentos, bebidas, productos de consumo y productos farmacéuticos. Los artículos pueden

ser adaptados o pre-estructurados de acuerdo con uno o más de los usos finales o aplicaciones. Por ejemplo, un artículo de acuerdo con la invención puede ser adaptado específicamente como un material de empaquetado de alimentos secos o como un material de empaquetado de alimentos líquidos.

- 5 En un primer aspecto, la invención proporciona un artículo en forma de una estructura multicapa (la cual puede o no ser en forma de una hoja sustancialmente bidimensional) que comprende tres o más capas de material, comprendiendo al menos una de dichas tres o más capas de material un nanomaterial de celulosa seleccionado de entre nanocristales (CNC), celulosa nanofibrilar (NFC), celulosa microfibrilada (MFC), una combinación de CNC y NFC,
- 10 una combinación de CNC y MFC, una mezcla de CNC con al menos un aditivo, por ejemplo, un polímero, o una mezcla de NFC con al menos un aditivo, por ejemplo, un polímero que es soluble en agua o dispersable en agua (tales como polímeros ricos en grupos carboxilo o hidroxilo).

En algunas realizaciones, el artículo multicapa comprende un sustrato, un nanomaterial de celulosa, por ejemplo, capa de base CNC, y una capa de cubierta, de tal forma que la capa

15 de nanomaterial de celulosa forma una interfase entre el sustrato y la capa de cubierta.

En algunas realizaciones, el artículo multicapa consiste en un sustrato, una capa de base CNC y una capa de cubierta, de tal forma que la capa de base CNC forma una interfase entre el sustrato y la capa de cubierta.

- 20 En algunas realizaciones el sustrato y la capa de cubierta son la misma. En algunas realizaciones, el sustrato y la capa de cubierta es son diferentes.

En algunas realizaciones, el artículo tiene una estructura de capas de la forma ABC, en la que cada una de A, B y C es un capa de material, según se representa en la figura 1, en la que: A es un sustrato que comprende o consiste en un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel, por ejemplo un

25 cartón, recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso o un material de membrana; y otros; B es un nanomaterial de celulosa, según se selecciona en este documento, por ejemplo, un material de base CNC que comprende CNC o consiste en CNC; C es una capa de cubierta que comprende o consiste

30 en un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel, por ejemplo un cartón, recubierto de polímero, un film de

nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso o un material de membrana, un material metálico, por ejemplo una hoja o foil de metal.

En algunas realizaciones, la capa B no comprende ni consiste en NFC.

5 Las capas A y C pueden, adicional o alternativamente, una o ambas, estar recubiertas o hechas de un material de barniz. Como se conoce en la técnica, los barnices son materiales hidrófobos que por sí mismos pueden actuar como capa resistente al agua, barrera de vapor de agua o suministrar protección mecánica a cualquier capa con la que se asocien, por ejemplo, capa B, o cualesquiera de las capas A y C según se definen en este documento. También pueden proveerse las capas de barniz, bien directamente sobre la capa B o sobre 10 cualquiera de las dos o ambas capas A o C, para obtener la capacidad de imprimir sobre ellas. El material o composición de barniz puede obtenerse según está disponible comercialmente o puede ser adaptado para el propósito particular. El material de barniz es, típicamente, una composición que contiene uno o más de polímeros, por ejemplo, poliuretano, acrílico, epóxido, poliéster; resinas tales como resina fenólica, resina alquídica, resina de poliuretano; y aceites 15 tales como aceite de linaza, aceite de nuez, aceite de tung y aceite de soja.

En algunas realizaciones, para propósitos y aplicaciones particulares, la hoja externa (substrato A o capa de cubierta C mostradas en la figura 1) puede ser un film o foil metálico o un compuesto metálico. La capa B no es un film o foil metálico ni comprende material(es) metálico(s).

20 En algunas realizaciones, ni el substrato A ni la capa de cubierta C es un film de nanocelulosa ni comprende tal material.

Debe notarse que los términos “substrato” y “capa de cubierta” no deben tomarse para proponer ninguna direccionalidad a los artículos de la invención. En otras palabras, el término “substrato” no necesita ser la capa más inferior o la capa a partir de la cual arranca la 25 fabricación del artículo. De manera similar, el término “capa de cubierta” no debe ser contemplado como la capa más superior ni la capa que envuelve o cubre al resto de capas o componentes de la estructura multicapa.

Según se nota en este documento, la capa B comprende o consiste en un nanomaterial de celulosa, tal como CNC y NFC. En algunas realizaciones, la capa B está libre de NFC.

Los nanocristales de celulosa (CNC) o celulosa nanocristalina (NCC) son fibras producidas a partir de celulosa, en las que los CNC son, típicamente, cristales individuales de alta pureza. Éstos constituyen una clase genérica de materiales que tienen resistencias mecánicas equivalentes a las fuerzas de enlace de átomos adyacentes. La estructura altamente ordenada resultante produce no sólo resistencia inusualmente elevadas sino también cambios significativos en propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, dieléctricas, conductoras e incluso superconductoras. Las propiedades de resistencia a la tracción de los CNC están muy por encima de las de refuerzos de contenido en volumen elevado actuales y permiten el procesamiento de las resistencias de compuestos alcanzables más elevadas.

Según se conoce en la técnica, las nanofibras de celulosa (CNF o NFC) son materiales celulósicos compuestos por al menos una fibra primaria, que contiene regiones cristalinas y amorfas, con relaciones de aspecto usualmente mayores de 50. Su longitud es 0,1-5 μm y su diámetro es 5-60 nm. De manera similar, la microfibras de celulosa (CMF o MFC) son materiales celulósicos que contienen regiones cristalinas y amorfas con relaciones de aspecto usualmente mayores de 50. Su longitud es de unos pocos micrómetros y su diámetro es mayor de 100 nm. Las CMF pueden contener alguna fracción de CNF.

En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa se caracteriza por tener al menos 50 por ciento de cristalinidad. En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa es monocristalino. En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa es material monocristalino de pureza elevada.

En algunas realizaciones, los nanocristales del nanomaterial tienen una longitud de al menos alrededor de 50 nm. En otras realizaciones, son como mínimo alrededor de 100 nm de longitud o son como máximo de 1.000 nm de longitud. En otras realizaciones, los nanocristales son entre alrededor de 100 nm y 1.000 nm de longitud, 100 nm y 900 nm de longitud, 100 nm y 600 nm de longitud o entre 100 nm y 500 nm de longitud.

En algunas realizaciones, los nanocristales son entre alrededor de 10 nm y 100 nm de longitud, 100 nm y 1.000 nm, 100 nm y 900 nm, 100 nm y 800 nm, 100 nm y 600 nm, 100 nm y 500 nm, 100 nm y 400 nm, 100 nm y 300 nm o entre alrededor de 100 nm y 200 nm de longitud.

Los nanocristales pueden seleccionarse para tener una relación de aspecto media (relación longitud a diámetro) de 10 o más. En algunas realizaciones, la relación de aspecto media es entre 10 y 100, o entre 20 y 100, o entre 30 y 100, o entre 40 y 100, o entre 50 y 100, o entre 60 y 100, o entre 70 y 100, o entre 80 y 100, o entre 90 y 100, o entre 61 y 100, o entre 62 y 100, o entre 63 y 100, o entre 64 y 100, o entre 65 y 100, o entre 66 y 100, o entre 67 y 100, o entre 68 y 100, o entre 69 y 100.

En algunas realizaciones, la relación de aspecto media es entre 67 y 100.

En algunas realizaciones, el nanomaterial de celulosa es CNC. En algunas realizaciones, el nanomaterial no es NFC.

- 10 Dependiendo del proceso utilizado para la producción de los CNC o las NFC, el material puede estar en una variedad de purezas. En algunos casos, el nanomaterial de celulosa puede comprender sales y/o hidratos de carbono tales como hemicelulosa, xiloglucano, derivados de la celulosa y otros. Así, los CNC o NFC usadas de acuerdo con la invención pueden comprender entre 0,01% y 0,5% de impurezas, por ejemplo, hidratos de carbono y sales.
- 15 La capa B dota la estructura multicapa de una o más propiedades que pueden ser mejoradas, reducidas o modificadas de otra manera seleccionando un substrato o capa de cubierta apropiados. En algunas realizaciones, la composición del material de la capa B se selecciona para presentar propiedades de barrera de gas, propiedades de barrera de aceite y propiedades de barrera de vapor de agua. Las propiedades de barrera de gas incluyen impedir, frenar o minimizar la penetración o transporte de gases a través de la estructura multicapa, siendo el gas seleccionado de entre oxígeno, dióxido de carbono, aroma, SOX, NOX, metano, gases fluorados y otros. Las propiedades de barrera de aceite incluyen impedir, frenar o minimizar la penetración o transporte de aceites tales como aceite vegetal, aceite mineral o grasa.
- 20
- 25 La capa B puede, también, seleccionarse para tener una composición o un espesor que dota la estructura multicapa de soporte mecánico. Puede ser una capa transparente o una opaca o no transparente y, en algunos casos, puede ser adaptada para bloquear ciertas longitudes de onda.

En algunas realizaciones, la capa B comprende una mezcla de CNC con al menos otro material de nanocelulosa tal como NFC, o con al menos un aditivo. En algunas realizaciones, la capa B comprende o consiste en NFC. Donde la capa comprende NFC, puede comprender, adicionalmente, al menos un aditivo, tal como un polímero, o puede presentarse como una
5 mezcla con CNC.

En algunas realizaciones, la capa B consiste en CNC o una combinación de CNC y NFC.

En algunas realizaciones, la capa B comprende CNC y/o NFC en combinación con (como una mezcla) al menos un polímero seleccionado de entre PVOH, PVAc, EVOH, PVP, almidón, chitosán, ácido poliacrílico, polietilenimina hidratos de carbono, EVA y poliuretanos.

10 En algunas realizaciones, el aditivo o cualquier otro material usado en combinación con los CNC y/o NFC no es polipropileno biorientado (BOPP).

En algunas realizaciones, la capa B es una capa de CNC que puede consistir en CNC o puede comprender una mezcla (una mixtura, no capas separadas) de CNC y al menos un aditivo, por ejemplo, tal como un polímero seleccionado para dotar al material o capa de CNC de una
15 o más propiedades seleccionadas de entre barrera de gas, barrera de aceite, barrera de vapor de agua, mejores propiedades mecánicas, propiedades térmicas, propiedades adhesivas y otras.

La capa de nanomaterial de celulosa, por ejemplo CNC, puede estar compuesta por el nanomaterial, tal como CNC y al menos un aditivo, por ejemplo, un material polimérico, en la
20 que la cantidad del aditivo, por ejemplo, material polimérico, varía entre 0,1-99 % en peso de la capa de nanomaterial (con respecto a la cantidad total del peso de los materiales que constituyen la capa). En algunas realizaciones, la cantidad de material polimérico está entre 0,1 y 90%, 0,1 y 85%, 0,1 y 80%, 0,1 y 75%, 0,1 y 70%, 0,1 y 65%, 0,1 y 60%, 0,1 y 55%, 0,1 y 50%, 0,1 y 45%, 0,1 y 40%, 0,1 y 35%, 0,1 y 30%, 0,1 y 25%, 0,1 y 20%, 0,1 y 15%, 0,1 y
25 10%, 0,1 y 9%, 0,1 y 8%, 0,1 y 7%, 0,1 y 6%, 0,1 y 5%, 0,1 y 4%, 0,1 y 3%, 0,1 y 2%, 0,1 y 1%, 1 y 90%, 5 y 90%, 10 y 90%, 15 y 90%, 20 y 90%, 25 y 90%, 30 y 90%, 35 y 90%, 40 y 90%, 45 y 90%, 50 y 90%, 55 y 90%, 60 y 90%, 65 y 90%, 70 y 90%, 75 y 90%, 80 y 90%, 85 y 90%, 1 y 85%, 5 y 80%, 10 y 80%, 15 y 75%, 20 y 70%, 25 y 65%, 30 y 60%, 35 y 55% o 40 y 50%.

En algunas realizaciones, el aditivo es un polímero tal como PVOH, presente en una cantidad entre 50 y 70% o entre 60 y 70% o entre 70 y 90% o entre 70 y 80% de una composición que consiste en el aditivo y CNC (en otras palabras, una cantidad entre 70% y 90% de polímero significa 70-90% polímero y 30-10% CNC).

- 5 En algunas realizaciones, la relación de aditivo a CNC es 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1 o 2:1.

El al menos un aditivo puede ser un polímero o cualquier aditivo tal como un plastificante tal como glicerol o sorbitol; un tensoactivo; un material particulado tal como partículas o nanopartículas de Mg (excluyendo nanopartículas de otros elementos); un pigmento; un hidrato de carbono; una sal; un material conductor; un neutralizador de oxígeno y otros.

10

Donde el aditivo no es un polímero, puede estar presente en cantidades según se indica arriba o en cantidades que varían entre 1% y 20%.

En algunas realizaciones, la capa B comprende CNC/PVOH. La capa tiene un espesor de 100 nm – 20 μ m. En algunas realizaciones, el espesor es entre 100 y 900 nm, entre 900 nm y 20 μ m, entre 1.000 nm y 20 μ m, entre 1 μ m y 20 μ m o entre 1 μ m-10 μ m.

15

En algunas realizaciones, el espesor es entre 1 μ m y 20 μ m, entre 1 μ m y 20 μ m, entre 1 μ m y 15 μ m, entre 1 μ m y 10 μ m o entre 1 μ m y 5 μ m.

Cada una de las capas A y C dota la estructura multicapa de capacidades mecánicas y de barrera que pueden ser adaptadas para cumplir con una o más aplicaciones finales. Ambos, el substrato y la capa de cubierta pueden ser imprimidos, laminados o asociados de otra manera con una o más capas, foils, films o recubrimientos. Una estructura multicapa que tiene la forma general ABC, puede ser plegada o dispuesta en una bolsa o un recipiente o una caja de tal forma que o bien A o C pueden ser la superficie externa de la bolsa o recipiente o caja, o la cara interna del mismo. Dependiendo del producto final, puede seleccionarse el material o composición de cada una de las capas A y C.

20

25

En algunas realizaciones, cada una de las capas A y C se selecciona, independientemente una de la otra, de entre polietileno, polipropileno, poliéster, alcohol de polivinilo, etilen-vinil-

alcohol, poliamida, poliestireno, ácido poliláctico, polihidroxicanoato, policaprolactona, polihidroxitirato, acetato de polivinilo, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilideno, celulosa, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y policarbonato.

5 En algunas realizaciones, una de las capas A y C es un cartón recubierto con polímero, en el que el polímero se selecciona de entre polietileno, polipropileno, poliéster, alcohol de polivinilo, etilen-vinil-alcohol, poliamida, poliestireno, ácido poliláctico, polihidroxicanoato, policaprolactona, polihidroxitirato, acetato de polivinilo, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilideno, celulosa, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y policarbonato.

10 En algunas realizaciones, al menos una de las capas A y C, independientemente de la otra, es o comprende una tela. La tela puede ser cualquier textil, tela natural, tela sintética, punto, material tejido, material no tejido o malla de un material seleccionado de entre celulosa, viscosa, fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras sintéticas. De manera similar, la tela puede ser en forma de una membrana, seleccionada según se indica.

15 En algunas realizaciones, donde una hoja o foil de metal constituye al menos una de las capas A y C, independientemente de la otra, el metal puede seleccionarse de entre aluminio, silicio, zinc, hierro, titanio o un óxido o aleación de los mismos.

20 Las capas A y B y/o capas B y C pueden estar asociadas una con otra directamente o pueden estar separadas por un(os) material(es) de interfase según se representa para el propósito de ejemplificación en la figura 2. El material de interfase entre A y B no necesita ser el mismo que el material de interfase que asocia las capas B y C, o uno o ambos materiales de interfase pueden estar ausentes. Independientemente de si o no las capas están asociadas directamente o por medio de un material de interfase, la capa de sustrato y/o la capa de cubierta pueden estar pretratadas para permitir una asociación entre las capas estable y de larga duración. El pretratamiento puede conllevar uno o más de plasma, corona, llama, calor
25 o cualesquiera otros métodos de pretratamiento conocidos.

30 Adicional o alternativamente, las capas pueden estar asociadas una a la otra por medio de un material de imprimación o un material adhesivo, mostrados en la figura 2 como las capas que están entre las capas A y B o entre las capas B y C. Este imprimador o adhesivo puede ser inherente al sustrato o a la capa de cubierta (específicamente, embebido dentro del material de sustrato/capa de cubierta) y así puede no estar añadido como un film o capa separados

o como un pretratamiento o paso de proceso separado. En casos en los que los materiales de imprimación o adhesivo no son parte del sustrato o la capa de cubierta, éstos pueden ser aplicados en una capa sobre el sustrato o la capa de cubierta para formar una capa adicional cuyo propósito puede ser inducir la adhesión o asociación entre las capas y que, típicamente, aunque opcionalmente no, tengan un efecto sobre cualesquiera propiedades características mecánicas o funcionales o de otro tipo de la estructura multicapa. La capa o film de imprimación o adhesiva típicamente no se usa para dotar la estructura multicapa de una o más propiedades funcionales. No obstante, la selección de un material de imprimación o adhesivo puede ser para, adicionalmente, introducir, reforzar o aminorar una o más propiedades asociadas con la estructura multicapa como un todo o con una o más capas de la misma. Tal propiedad puede ser facilidad de plegado, elasticidad, transparencia, absorptividad, transmitancia de luz, permeabilidad de gases o disolventes, humectabilidad, resistencia térmica y otras. La capa de imprimación o capa adhesiva comprende un material seleccionado de entre poliuretano, epóxido, acrilato, adhesivos termofusibles, polielectrolitos (por ejemplo, polietilenimina) y materiales de barniz.

En algunas realizaciones, la estructura multicapa comprende 3 capas: una capa sustrato (A), una capa de CNC (B) y una capa de cubierta (C), cada una según se define en este documento, según se ejemplifican en la figura 1. En algunas realizaciones, la estructura multicapa comprende 3 o 4 o 5 o 6 o 7 u 8 o 9 o 10 capas, de tal forma que al menos una capa constituye una capa sustrato, según se define, una capa de nanomaterial de celulosa, según se define, y una capa de cubierta, según se define. En algunas realizaciones, el material de cada capa puede ser diferente del material de una capa adyacente o del material de una o más de las otras capas en la estructura multicapa, o puede ser diferente de un material de cualquier capa adyacente pero el mismo que el material de una capa no adyacente. Por ejemplo, en una estructura multicapa de la forma ABCC, la capa de material A puede ser diferente de cada una de las capas de material C y cada una de las capas de material C pueden también ser diferentes de cada una de las otras, formando una estructura multicapa de la forma ABC1C2. Ejemplos de multiestructuras se proveen en las figuras 3A-D.

En algunas realizaciones, cada una de las capas A y C se repite dos veces o más, específicamente una estructura multicapa puede ser en la forma AABCC o ABCC o AABC o AABCBC o ABCBCC, en las que cada una de A, B y C son según se definen en este documento y, además, en las que cada par de capas adyacentes pueden estar asociadas directamente o por medio de un film o capa de imprimación o adhesiva. Por ejemplo, en una

estructura de la forma AABCC, cada A puede ser diferente de la otra y cada C puede ser diferente de otra C. Como las capas materiales A y C pueden seleccionarse de entre los mismos materiales, la estructura multicapa puede ser simétrica alrededor de la capa B central o asimétrica.

- 5 La estructura multicapa de la invención puede ser en la forma de una hoja o una hoja de material conformada o plegada, según se define en este documento. Donde se presenta como una hoja de material, ésta puede ser de cualquier tamaño y forma, puede estar impresa o coloreada, puede ser completamente transparente u opaca y puede ser tratada superficialmente. La hoja puede ser cortada, plegada o procesada en cualquier forma, tamaño
- 10 u objeto tal como una bolsa o una caja o una envoltura o un recipiente que se forma de la hoja, o que comprende al menos un elemento o componente que está hecho de una estructura multicapa de la invención. En algunas realizaciones, el objeto es para empaquetado de productos, alimentos, líquidos, productos farmacéuticos o cualquier material que requiera aislamiento o protección del ambiente, por ejemplo, gases, vapor de agua, ciertas longitudes
- 15 de onda de la luz y otros agentes o efectos dañinos de los cuales puede proteger la estructura multicapa (formando una barrera impermeable).

Debido a sus propiedades únicas, la hoja puede usarse como un sustituto de las hojas de aluminio en materiales de empaquetado. Según se conoce en el campo, las hojas de aluminio se usan ampliamente en empaquetado de productos debido a su capacidad para bloquear

20 completamente la penetración de gases, agua y luz y, también, debido a su contribución a la estabilidad mecánica del envase. Hay, no obstante, ciertas desventajas para el uso de foils de aluminio, principalmente que tienen que ver con su impacto sobre el ambiente causado por su incapacidad para experimentar degradación, y dificultades asociadas con el reciclado de envases que contienen aluminio. Las propiedades de bloqueo de la luz del aluminio también

25 se consideran una desventaja cuando se necesitan envases transparentes. Otra desventaja del aluminio es la transmitancia térmica la cual no es deseada en aplicaciones tales como paneles aislados al vacío, donde se necesita buena barrera de gas pero no transferencia de calor elevada.

La estructura de capas de la invención es un sustituto adecuado del aluminio al proporcionar

30 un material que tiene propiedades de barrera y mecánicas, con el beneficio de ser reciclable y degradable, siendo transparente a la luz, aislante térmico y puede proveerse como capas de barrera mucho más delgadas, alcanzando las mismas propiedades de barrera deseadas

(por ejemplo, un capa de barrera de 2 μm conduce al nivel OTR deseado en una estructura en la se usa usualmente una foil de aluminio de 5 μm .

Así, de acuerdo con algunos aspectos, la invención proporciona un artículo en forma de una estructura multicapa que consta de entre 3 y 7 capas de material, siendo la estructura multicapa de la forma ABC, en la que cada una de A, B y C es una capa de material, en la que:

la capa A es un substrato que comprende un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso, un material de membrana, un material mineral, un barniz y un material metálico;

la capa B es un nanomaterial de celulosa seleccionado de entre nanocristales (CNC), celulosa nanofibrilar (NFC), celulosa microfibrilar (MFC), una combinación de CNC y NFC, una combinación de CNC y MFC y una mezcla de CNC con al menos un aditivo soluble en agua o dispersable en agua;

la capa C es una capa de cubierta que comprende un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso, un material de membrana, un material mineral, un barniz y un material metálico.

En algunas realizaciones, la capa del nanomaterial de celulosa comprende entre 0,1% en peso y 3% en peso de impurezas del peso total de la capa, en la que las impurezas se seleccionan de entre hidratos de carbono y sales.

En algunas realizaciones, el artículo consiste en una capa de CNC o una capa de una mezcla de CNC y al menos un aditivo; un substrato y una capa de cubierta.

En algunas realizaciones, el artículo consiste en una capa de una mezcla de CNC y PVOH; un substrato y una capa de cubierta.

En algunas realizaciones, cada una de la capa A y la capa C es un papel o material de base papel.

En algunas realizaciones, cada una de la capa A y la capa C es de un material polimérico, un material de base papel recubierto de polímero o un film de nanocelulosa/polímero.

- 5 En algunas realizaciones, la capa B comprende CNC y/o NFC mezclada con al menos un polímero seleccionado de entre PVOH, PVAc, EVOH, PVP, almidón, chitosán, ácido poliacrílico, polietilenimina, hidratos de carbono, EVA y poliuretanos.

En algunas realizaciones, la cantidad del al menos un polímero varía entre 0,1 y 99% en peso del material de nanocelulosa.

- 10 En algunas realizaciones, el al menos un aditivo es un polímero o un aditivo seleccionado de entre un plastificante, un tensoactivo, un material particulado, un pigmento, un hidrato de carbono, una sal, un material conductor y un neutralizador de oxígeno.

En algunas realizaciones, el al menos un aditivo está presente en una cantidad que varía entre 1% y 20%.

- 15 En algunas realizaciones, la capa B es de un espesor de 100 nm – 20 μ m.

- 20 En algunas realizaciones, cada una de las capas A y C es de un material seleccionado, independientemente de la otra, de entre polietileno, polipropileno, poliéster, alcohol de polivinilo, etilen-vinil-alcohol, poliamida, poliestireno, ácido poliláctico, polihidroxialcanoato, policaprolactona, polihidroxitirato, acetato de polivinilo, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilideno, celulosa, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y policarbonato.

- 25 En algunas realizaciones, una o ambas de las capas A y C es un cartón recubierto con polímero, en el que el polímero se selecciona de entre polietileno, polipropileno, poliéster, alcohol de polivinilo, etilen-vinil-alcohol, poliamida, poliestireno, ácido poliláctico, polihidroxialcanoato, policaprolactona, polihidroxitirato, acetato polivinilo, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilideno, celulosa, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y policarbonato.

En algunas realizaciones, al menos una de las capas A y C, independientemente de la otra, es o comprende una tela.

5 En algunas realizaciones, las capas A y B y/o las capas B y C están asociadas una con otra directamente o separadas por un material de interfase seleccionado de entre un material de imprimación y un material adhesivo.

En algunas realizaciones, el artículo consiste en 3 capas: una capa substrato, una capa de CNC y una capa de cubierta.

En algunas realizaciones, la capa de CNC consiste en una mezcla de CNC y PVOH.

10 En algunas realizaciones, la estructura multicapa es de una forma seleccionada de entre AABCC, ABCC, AABC, AABCBC, ABCBCC, en las que cada una de A, B y C son según se define en este documento.

En algunas realizaciones, el artículo se provee cuando se usa en el empaquetado de productos, alimentos, líquidos y productos farmacéuticos.

15 La invención proporciona, adicionalmente, un artículo en forma de una estructura multicapa que consiste en entre 3 y 7 capas de material, siendo la estructura multicapa de la forma ABC, en la que cada una de A, B y C es una capa de material, en la que:

20 la capa A es un substrato que comprende un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso, un material de membrana, un material mineral, un barniz y un material metálico;

la capa B es un nanomaterial de celulosa seleccionado de entre nanocristales (CNC) y una mezcla de CNC con al menos un aditivo o material soluble en agua o dispersable en agua, en el que la capa está libre de material nanoparticulado metálico y celulosa nanofibrilada (NFC);

la capa C es una capa de cubierta comprende un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso, un material de membrana, un material mineral, un barniz y un material metálico.

Descripción detallada de realizaciones

Ejemplo 1: una estructura de 3 capas:

Capa A: polietileno de baja densidad (PEBD) – 20 μm , tratado con Corona

Capa B: una capa de PVOH/CNC – 5 μm

10 Capa C: polietileno de baja densidad (PEBD) – 20 μm , tratado con Corona y recubierto sobre la cara tratada con un adhesivo

La multicapa incluye Capa A/Capa B/Capa C

Método de preparación:

1. Un film de PEBD (Capa A) fue tratado superficialmente con corona;
- 15 2. Una suspensión acuosa de PVOH/CNC fue aplicada en una capa sobre la superficie tratada del PEBD, seguida por secado completo (Capa B);
3. La capa de film de PEBD tratada con corona recubierta con un adhesivo y laminada a la capa B, con la cara recubierta de adhesivo mirando a la capa de PVOH/CNC (Capa C).

20 La estructura multicapa era transparente, flexible y pudo ser laminada después para incluir capas adicionales para la producción de envases flexibles o rígidos con buenas capacidades de barrera. Las capas de PEBD proporcionaron capacidades de barrera de agua, vapor de agua y aceite. La capa interna de PVOH/CNC proporcionó capacidades de barrera de gas.

Ejemplo 2: una estructura multicapa (3 capas):

Capa A: polipropileno – 30 μm , recubierto con una capa de adhesivo termofundido (por ejemplo etilvinil acetato).

Capa B: una capa de PVOH/CNC – 5 μm

5 Capa C: polipropileno – 30 μm , recubierto con una capa de adhesivo termofundido (por ejemplo etilvinil acetato).

La multicapa incluye Capa A/Capa B/Capa C

Método de preparación:

1. Un film de polipropileno (Capa A) es recubierta con un adhesivo termofundido (por ejemplo etilvinil acetato)
 - 10 2. Una suspensión acuosa de PVOH/CNC fue aplicado en una capa sobre la capa de adhesivo termofundido, seguida por secado completo (Capa B)
 3. El film de polipropileno, recubierto con la capa de adhesivo termofundido, es laminado a la capa B, con el lado recubierto de adhesivo mirando a la capa de PVOH/CNC (Capa C)
- 15 La estructura multicapa es transparente, flexible y puede ser laminada después a más capas para la producción de envases flexibles o rígidos con buenas capacidades de barrera. Las capas de polipropileno dan capacidades de barrera de agua, vapor de agua y aceite. La capa interna de PVOH/CNC proporcionó capacidades de barrera de gas y mejora las propiedades mecánicas.
- 20 Las propiedades mecánicas de las estructuras de capas descritas en el Ejemplo 2 se ensayaron mediante ensayos de tracción, usando una máquina Instron:
- El módulo de elasticidad se mejoró en 40-125% comparado con la referencia de capas A y C laminadas juntas.
 - El alargamiento a la rotura se mejoró en 7-20% comparado con la referencia de
- 25 capas A y C laminadas juntas.

Ejemplo 3: una estructura de 5 capas:

Capa A1: polietileno de baja densidad (PEBD) – 20 μm

Capa A2: cartón, recubierto con PEBD

Capa A3: polietileno de baja densidad (PEBD) – 15 μm , tratado con corona

5 Capa B: una capa de PVOH/CNC – 4 μm

Capa C1: polietileno de baja densidad (PEBD) – 15 μm , tratado con corona

Capa C2: polietileno de baja densidad (PEBD)

La multicapa incluye Capa A/1 Capa A2/ Capa A3/Capa B/Capa C1/Capa C2

Método de preparación:

- 10
1. Un film de PEBD (Capa A3) fue tratada superficialmente con corona;
 2. Una suspensión acuosa de PVOH/CNC fue aplicado en una capa sobre la superficie tratada del PEBD, seguida por secado completo (Capa B);
 3. La capa de film de PEBD tratada con corona fue laminada a la Capa B, con el lado tratado con corona mirando a la capa de PVOH/CNC (Capa C1);
- 15
4. PEBD fue extruído sobre la superficie de un cartón (Capa A2);
 5. PEBD fue extruído desde el otro lado del cartón (Capa A1);
 6. La multicapa de capas A3/B/C1 fue laminada a la capa A2;
 7. PEBD fue extruído sobre la Capa C1 (Capa C2).

Esta estructura multicapa puede usarse para envases rígidos. La capa de cartón dio estabilidad mecánica, las capas de PEBD dieron capacidades de barrera de agua, vapor de agua y aceite. La capa interna de PVOH/CNC proporcionó capacidades de barrera de gas.

- Esta estructura con una Capa B que tenía un espesor de $\sim 1,2 \mu\text{m}$ tuvo OTR ~ 4 al 80 % HR

- Esta estructura con una Capa B que tenía un espesor de $\sim 2,4 \mu\text{m}$ tuvo OTR ~ 2 al 80 % HR
- Esta estructura con una Capa B que tenía un espesor de $\sim 4 \mu\text{m}$ tuvo OTR ~ 1 al 80 % HR
- 5 • Esta estructura con una Capa B que tenía un espesor de $\sim 5 \mu\text{m}$ tuvo OTR < 1 al 80 % HR.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo en forma de una estructura multicapa que consiste en entre 3 y 7 capas de material, en la que cada una de A, B y C es una capa de material, siendo la estructura multicapa una combinación de al menos una capa A, al menos una capa B y al menos una
5 capa C, en la que:

la capa A es un sustrato que comprende un material seleccionado de entre un material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso, un material de membrana, un material mineral, un barniz y un material
10 metálico;

la capa B es un nanomaterial de celulosa seleccionado de entre nanocristales (CNC) y una mezcla de CNC con al menos un aditivo o material soluble en agua o dispersable en agua, en el que la capa está libre de material nanoparticulado metálico y celulosa nanofibrilada (NFC);

la capa C es una capa de cubierta que comprende un material seleccionado de entre un
15 material polimérico, un papel o material de base papel, un material de base papel recubierto de polímero, un film de nanocelulosa, un film de nanocelulosa/polímero, un material de tela, un material poroso, un material de membrana, un material mineral, un barniz y un material metálico.

2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, consistiendo el artículo en una capa de
20 CNC o una capa de una mezcla de CNC y al menos un aditivo o material; un sustrato; y una capa de cubierta.

3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, consistiendo el artículo en una capa de una mezcla de CNC y PVOH; un sustrato; y una capa de cubierta.

4. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de la capa A y la
25 capa C es un papel o material de base papel.

5. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de la capa A y la capa C es de un material polimérico, un material de base papel recubierto con polímero o un film de nanocelulosa/polímero.
6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa B consiste en CNC
5 mezclado con PVOH.
7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la cantidad de PVOH varía entre 0,1 y 99% en peso del material de CNC.
8. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un aditivo o material
10 es un polímero o un aditivo seleccionado de entre un plastificante, un tensoactivo, un material particulado, un pigmento, un hidrato de carbono, una sal, un material conductor y un neutralizador de oxígeno.
9. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de las capas A y C
15 es de un material seleccionado, independientemente de la otra, de entre polietileno, polipropileno, poliéster, alcohol de polivinilo, etilen-vinil-alcohol, poliamida, poliestireno, ácido poliláctico, polihidroxicanoato, policaprolactona, polihidroxitirato, acetato de polivinilo, poliácridonitrilo, cloruro de polivinilideno, celulosa, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y policarbonato.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una o ambas de las capas A y
20 C es un cartón recubierto con polímero, en el que el polímero se selecciona de entre polietileno, polipropileno, poliéster, alcohol de polivinilo, etilen-vinil-alcohol, poliamida, poliestireno, ácido poliláctico, polihidroxicanoato, policaprolactona, polihidroxitirato, acetato de polivinilo, poliácridonitrilo, cloruro de polivinilideno, celulosa, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y policarbonato.
11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las capas A y B y/o las capas
25 B y C están asociadas una con otra directamente o separadas por una material de interfase seleccionado de entre un material de imprimación y un material adhesivo.

12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, que consiste en 3 capas: una capa substrato, una capa de CNC y una capa de cubierta.

13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la estructura multicapa es de una forma seleccionada de entre AABCC, ABCC, AABC, AABCBC, ABCBCC, en las que cada
5 una de A, B y C son según se definen en la reivindicación 1.

14. Uso del artículo de acuerdo con la reivindicación 1 para el empaquetado de productos, alimentos, líquidos y productos farmacéuticos.

Capa A
Capa B
Capa C

Figura 1

Capa A
Capa B
Capa C

Figura 2

Capa A
Capa A
Capa B
Capa C

Figura 3A

Capa A
Capa B
Capa C
Capa C

Figura 3B

Capa A
Capa A
Capa B
Capa C
Capa C

Figura 3C

Capa A
Capa A
Capa B
Capa C
Capa B
Capa C
Capa C

Figura 3D