

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 478**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**B32B 23/08** (2006.01)

**C23C 16/54** (2006.01)

**C23C 16/455** (2006.01)

**C09D 5/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2015 PCT/FI2015/050835**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16083674**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015 E 15862244 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3224305**

54 Título: **Método para mejorar la tolerancia al agua de películas de CNF de base biológica**

30 Prioridad:

**28.11.2014 FI 20146044**

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

**31.01.2020**

73 Titular/es:

**TEKNOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS VTT OY  
(100.0%)  
Vuorimiehentie 3  
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**VARTIAINEN, JARI;  
MALM, TERO;  
KUNNARI, VESA;  
HÄNNINEN, TUOMAS;  
TAMMELIN, TEKLA;  
PERESIN, SOLEDAD;  
ÖSTERBERG, MONIKA y  
JOHANSSON, LEENA-SISKO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 739 478 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

Método para mejorar la tolerancia al agua de películas de CNF de base biológica

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un nuevo concepto para mejorar la tolerancia al agua de películas de nanofibrillas de celulosa (CNF) de base biológica. Más precisamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de rollo a rollo, que combina la producción de películas de CNF, la estabilidad al agua y la mejora de la resistencia en húmedo y la hidrofobización de superficie adicional de tales películas. Además, la invención se refiere a las estructuras de película obtenidas con tal método.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 La celulosa es un polímero natural y una fuente casi ilimitada para la producción sostenible de materiales a escala industrial. Recientemente, ha aumentado el interés por materiales celulósicos a escala nanométrica, tales como las nanofibrillas de celulosa (CNF), también denominadas celulosa nanofibrilada (NFC), y los *nanowhiskers* de celulosa (CNC). Las razones principales del creciente interés en la nanocelulosa son el desarrollo de métodos de producción ampliables a escala y con eficiencia energética y las propiedades extraordinarias de este material renovable.

15 La celulosa micro o nanofibrilada puede obtenerse mediante la disgregación mecánica del material celulósico usando molienda u homogeneización a alta presión, tal como fluidización. La alta relación de aspecto de las nanofibrillas de celulosa y su gran área superficial inherente superior proporcionan a este material una capacidad mejorada de unión de hidrógeno en comparación con las fibras nativas, promoviendo una estructura similar a un gel a bajos valores de contenido de sólidos en suspensión, así como una fuerte formación de película y altas propiedades de barrera cuando se seca.

Además, grupos hidroxilo laterales quedan fácilmente disponibles para la modificación de superficie, lo que aumenta el ya amplio espectro de las CNF al superar problemas de compatibilidad y facilitar el uso como sustitutos de polímeros sintéticos tradicionales.

25 El uso de CNF en la producción de películas presenta varias ventajas que las convierten en una alternativa sorprendente para materiales a base de petróleo para aplicaciones tales como el envasado de alimentos. Hoy en día, se han desarrollado tecnologías factibles para la fabricación de películas autoportantes en general. Las películas de CNF presentan baja permeabilidad al oxígeno, resistencia a la grasa y son de plástico transparente o translúcido. Sin embargo, en tales aplicaciones, la afinidad natural hacia el agua de las CNF es una desventaja importante, particularmente cuando los materiales necesitan mantener su rendimiento en diversas condiciones ambientales. Se han notificado varios intentos para modificar la afinidad de fibrillas de nanocelulosa individuales hacia el agua, mediante el uso de diferentes enfoques tales como recubrimientos de polielectrolitos y tensioactivos, injerto de polímero químico sobre y de nano fibrillas de celulosa, así como otros métodos tales como acetilación y sililación.

30 Uno de los principales inconvenientes de las modificaciones de superficie es que requieren disolventes orgánicos no polares como medios de reacción, lo que exige el intercambio de disolventes de las suspensiones antes de la reacción. Aunque es eficaz, esta práctica no sólo es prolongada, sino que después de la modificación de superficie, se reduce la capacidad de unión de hidrógeno de la nanocelulosa junto con su capacidad de formación de película, lo que es un resultado indeseable en el caso de las películas destinadas a muchas aplicaciones. Si el objetivo final de la modificación es dotar a la película de resistencia contra el agua tanto en forma líquida como de vapor, podría ser preferible modificar directamente la superficie de las películas de celulosa nanofibriladas en lugar de las fibrillas individuales. Se notificaron modificaciones satisfactorias en las películas ensambladas utilizando diferentes enfoques como la reacción en fase gaseosa, la adsorción de CTAB, el recubrimiento con cera o el dímero de alquilcetona (AKD) mejorando en todos los casos la estabilidad dimensional de las películas en agua.

35 Un desafío muy conocido en la modificación de superficie de la nanocelulosa es la tendencia del sustrato a acumular una capa de pasivación cada vez que se expone a medios no polares. Este hecho cuestiona cualquier modificación o aplicación basada en interacciones con los grupos hidroxilo de la celulosa, al ocupar una parte significativa de estos grupos de modo que ya no estén disponibles para funcionalización adicional. Por lo tanto, una activación eficaz de la superficie antes de la modificación es esencial cuando tal modificación se realiza en estado seco o en medios no polares.

40 Los polímeros de base biológica (incluyendo nanofibrillas de celulosa, CNF) son muy hidrófilos y, por lo tanto, sensibles a la humedad. Las películas de CNF tienden a absorber agua, lo que induce hinchamiento y estabilidad dimensional y propiedades de barrera deficientes. Las propiedades técnicas dependen de la concentración de humedad y las posibles aplicaciones industriales son muy limitadas, a menos que las películas de CNF se protejan adecuadamente de la humedad.

45 La mayoría de las soluciones convencionales son difíciles de ampliar a escala y requieren química y equipos relativamente complejos y un alto grosor de recubrimiento. Por ejemplo, se han prensado con calor recubrimientos de cera sobre la superficie de las películas de CNF y también se han producido estructuras multicapa mediante un

recubrimiento por inmersión capa por capa. Ambos métodos son procedimientos discontinuos lentos e incluyen una etapa de filtración prolongada para producir una película de soporte de CNF.

5 El documento WO 2013/060934 describe un método a escala industrial para preparar una película de celulosa nanofibrilada que tiene una superficie lisa y es esencialmente translúcida o transparente. Sin embargo, las películas obtenidas son sensibles a la humedad. Por lo tanto, existe la necesidad de un método industrial ampliable a escala para mejorar la tolerancia al agua de las películas de CNF.

### Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es mejorar la tolerancia al agua de películas de CNF de base biológica.

10 En particular, un objeto de la presente invención es mejorar la tolerancia al agua de películas de CNF de base biológica mediante la combinación de las siguientes etapas:

1) añadir composiciones de polímero a una suspensión de CNF para mejorar la estabilidad en agua y la resistencia en húmedo de la suspensión de CNF,

2) someter a tratamiento de UV/ozono, tratamiento de corona o activación por plasma para mejorar la eficacia de reacción de una película de CNF y

15 3) modificar la superficie de la película de CNF por deposición por plasma, deposición por capas atómicas (ALD) y/o método de sol-gel.

Estos y otros objetos, junto con sus ventajas con respecto a películas, soportes recubiertos y métodos conocidos, se consiguen mediante la presente invención, tal como se describe y reivindica a continuación en el presente documento.

20 El método según la presente invención se caracteriza principalmente por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 1. Además, la estructura de la película de CNF según la invención se caracteriza en la reivindicación 11.

25 La presente invención proporciona medios fácilmente ampliables a escala para mejorar las propiedades de tolerancia al agua de las películas de CNF utilizando tecnología de rollo a rollo. Además de la ampliación a escala, otra ventaja de la presente invención es un procedimiento preferiblemente continuo que puede superar al menos parte de los inconvenientes de los procedimientos discontinuos convencionales, que generalmente son muy lentos. Además de la tolerancia al agua, también pueden introducirse otras funcionalidades en las películas de CNF por los medios descritos en el presente documento, dando como resultado excelentes propiedades técnicas de la película.

30 A continuación, la tecnología actual se describirá más detalladamente con la ayuda de los dibujos adjuntos y con referencia a una descripción detallada.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de procedimiento simplificado que describe una realización de la presente invención.

La figura 2 es un gráfico de barras que muestra el efecto del recubrimiento de ALD sobre la velocidad de transmisión de vapor de agua de películas de CNF en condiciones tropicales (38°C, humedad relativa del 90%).

35 La figura 3 es una tabla que muestra las velocidades de transmisión de oxígeno de películas de CNF medidas a diferentes humedades relativas (HR) a 23°C (cc × 20 μm/m<sup>2</sup>/día).

La figura 4 es un diagrama que muestra los ángulos de contacto con el agua, es decir, el aumento de la hidrofobicidad de superficie de las películas de CNF con deposición por plasma de HMDSO después de 30 segundos de deposición de gotitas.

40 La figura 5 es un diagrama que muestra las velocidades de transmisión de vapor de agua, es decir, el aumento de las propiedades de barrera al vapor de agua de películas de CNF con deposición por plasma de HMDSO medidas a 23°C, humedad relativa del 100/50%.

### Descripción detallada de realizaciones

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir películas de CNF de alta calidad y excelentes propiedades técnicas a escala industrial.

Particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento, que combina una pluralidad de operaciones unitarias para mejorar la tolerancia al agua de películas de CNF. Tales operaciones unitarias incluyen preparar una suspensión de CNF con sustancias modificadoras, aplicar y extender la suspensión sobre al menos una superficie de un material de soporte para formar una película, tratar la superficie de la película por ejemplo con UV/ozono y

modificar adicionalmente la superficie de la película, por ejemplo mediante deposición por plasma, deposición por capas atómicas o método de sol-gel.

En el presente documento, "nanofibrillas de celulosa, CNF" se consideran fibrillas muy delgadas (de alrededor de 20 nm) que tienen una longitud de varios  $\mu\text{m}$ .

5 Preferiblemente, se usa una celulosa nanofibrilada tal, que puede dispersarse en agua u otro disolvente en la que las CNF forman un material transparente similar a un gel, que puede usarse para producir películas biodegradables y medioambientalmente seguras, homogéneas y densas. Las CNF de la presente invención están particularmente sin modificar. Por lo tanto, las CNF se seleccionan preferiblemente de aquellos tipos que tienen una capacidad de formación de película.

10 Según una realización de la invención, la suspensión de CNF se aplica sobre un soporte compuesto por material de plástico. El material se selecciona preferiblemente del grupo de poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno. El soporte se selecciona especialmente de materiales de baja porosidad para evitar la filtración de la suspensión de CNF. Los materiales utilizados en el presente documento son adecuados para procedimientos continuos de tipo rollo a rollo.

15 Tanto la celulosa nanofibrilada como el material de soporte pueden modificarse químicamente, antes de la formación de la película de CNF, añadiendo polímeros que contienen grupos funcionales cargados, hidrófobos o polares, seleccionados preferiblemente de grupos funcionales que contienen uno o más átomos de O, S o N o uno o más dobles enlaces, lo más adecuadamente seleccionados de entre grupos hidroxilo y carboxilo.

20 En lo que respecta a la tolerancia al agua, las películas de CNF pueden estabilizarse en agua usando una reacción de esterificación sencilla. Dependiendo del grado de CNF, al añadir una pequeña cantidad de polímeros que contienen grupos hidroxilo (por ejemplo, poli(alcohol vinílico)) o grupos carboxilo (por ejemplo, poli(ácido acrílico) y una cantidad catalítica de ácido a la suspensión de CNF, las películas pueden estabilizarse en agua, lo que mejora la resistencia a la humedad de la película, que es un objeto de la invención. Según una realización, la modificación química de la suspensión de CNF se lleva a cabo añadiendo grupos hidroxilo o grupos carboxilo, seleccionados preferiblemente de poli(alcohol vinílico), poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos carboxílicos), y una cantidad catalítica de sales ácidas, tales como cloruro de amonio, sulfato de amonio, cloruro de aluminio, cloruro de magnesio, nitrato de magnesio o sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo.

30 Según otra realización, antes de la funcionalización de superficie, la superficie de la película de CNF se purifica y se activa con tratamiento de UV/ozono para mejorar la eficacia de la reacción, por ejemplo, haciendo que la superficie sea más receptiva a los grupos OH. Esta etapa también facilita las siguientes etapas del procedimiento. Otros métodos adecuados de purificación/activación son el tratamiento de corona y la activación por plasma con nitrógeno, helio o argón.

35 Según otra realización de la invención, las películas pueden hidrofobizarse en superficie adicionalmente por deposición por plasma rollo a rollo o por alguna otra técnica adecuada tal como deposición por capas atómicas (ALD) inorgánica con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{TiO}_2$ . En el caso de la deposición por plasma, una unidad de plasma se instala preferiblemente en una línea de recubrimiento de película. En la unidad, los productos químicos precursores de la deposición se atomizan antes de los equipos de plasma (véase, por ejemplo, la figura 1). Los productos químicos vaporizados (atomizados) se transportan entonces a la superficie de recepción de la película de CNF donde reaccionan. Pueden utilizarse diferentes gases, tales como nitrógeno, helio o argón, como gas portador para los productos químicos de deposición y para el plasma.

40 Una opción posible es utilizar la deposición hidrófoba de HMDSO (hexametildisiloxano). En una realización, se utilizaron velocidades de línea de 1 a 100 m/min, y la alimentación de gas para el precursor fue de entre 0,5 l/min y 6 l/min.

45 Con el concepto de la presente invención, que puede implicar una reacción de sililación sencilla, también pueden introducirse otras funcionalidades sobre la superficie de la película de CNF, por ejemplo, grupos amina mediante el uso de otros precursores, tales como acetonitrilo, alcohol alílico o acrilato de 2-hidroxietilo.

50 Además, la hidrofobicidad de las películas de CNF también puede aumentarse añadiendo aditivos hidrófobos tales como nanoarcillas (por ejemplo, montmorillonita) o utilizando reticulación química o física, o con un tratamiento de superficie, tal como injerto y recubrimiento por extrusión, o laminando con polímeros sintéticos tales como poliolefinas o usando recubrimientos delgados tales como materiales cerámicos o híbridos modificados orgánicamente (sol-geles) o recubrimientos de barrera con deposición por capas atómicas (ALD).

Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el método para mejorar la tolerancia al agua de películas de CNF de base biológica (nanofibrillas de celulosa) (que tiene dos superficies opuestas) protege ambas superficies de la película de CNF de la humedad e incluye las etapas de:

55 a) preparar una suspensión de CNF y modificar la suspensión mediante la adición de polímeros que contienen grupos funcionales cargados, hidrófobos o polares en la suspensión,

b) preparar una película de CNF aplicando y extendiendo la suspensión de CNF de la etapa a) directamente sobre una superficie de un material de soporte de plástico,

c) purificar y activar al menos una superficie de la película de CNF preparada de la etapa b) con tratamiento de UV/ozono, tratamiento de corona o activación por plasma y

5 d) modificar la superficie de la película de CNF activada por deposición por plasma, deposición por capas atómicas (ALD) o método de sol-gel, o cualquier combinación de los mismos.

Según una realización adicional, el método descrito anteriormente es continuo y utiliza tecnología de rollo a rollo.

10 Las nanofibrillas de celulosa son preferiblemente de base biológica, es decir, de origen vegetal o de algas, y la suspensión de CNF contiene un máximo del 2% en peso, pero preferiblemente entre el 0,25 y el 2% en peso de tales nanofibras de celulosa (es decir, CNF) con respecto a la suspensión total.

El grosor de la película seca de CNF aplicada sobre el soporte es preferiblemente de entre 15 y 150  $\mu\text{m}$ . El grosor del soporte no es un parámetro esencial. Sin embargo, en general, el grosor del soporte utilizado oscila entre 20 y 2000  $\mu\text{m}$ .

15 La película puede estar presente como recubrimiento sobre al menos una superficie del soporte, que preferiblemente está compuesta por un material de plástico como se describió anteriormente. Según una realización adicional, la película puede usarse como tal, es decir, sin la presencia del soporte.

20 Una estructura que consiste en una película de CNF fabricada por el método como se describió anteriormente en el presente documento está en el alcance de la presente invención. En tal estructura, la película de CNF está presente como recubrimiento sobre al menos una superficie de un soporte compuesto preferiblemente por material de plástico, más preferiblemente seleccionado de polietileno, polipropileno o poli(tereftalato de etileno). Se prefiere que en la estructura la película de CNF tenga un grosor de entre 15 y 150  $\mu\text{m}$  tal como se indicó anteriormente. Como recubrimiento, la CNF tiene preferiblemente un grosor de entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$ .

Según una realización adicional, la estructura consiste en la película de CNF, desprendida del soporte.

25 Las películas de CNF de la presente invención pueden aplicarse, por ejemplo, a membranas para la purificación de agua, así como para la aplicación de envasado de alta barrera e inteligencia impresa que incluye elementos de diagnóstico, biosensores y células solares desechables.

A continuación, la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Sin embargo, debe entenderse que las realizaciones facilitadas en la descripción anterior y en los ejemplos son sólo para fines ilustrativos, y que son posibles varios cambios y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones.

30 Ejemplo 1. Modificación de superficie de películas de CNF.

*Fabricación de celulosa nanofibrilada y películas de CNF.*

35 UPM Kymmene proporcionó la pasta de abedul nunca seca y se usó como material de partida. La pasta se lavó en forma de sodio, tal como describe Solala *et al.*, 2011. La fluidización de la pasta se realizó usando un microfluidizador (MicroFluidics Corporation, Westwood, EE.UU.). Se hizo pasar la pasta a través del fluidizador seis (6) veces con una consistencia final de aproximadamente el 2% en peso de CNF en agua. El método de producción de película es una variación de la fabricación de películas por colada con disolvente y se basa en el control preciso de la adhesión, la extensión, el secado y el prensado de las CNF sobre un sustrato de plástico. Una cantidad definida de suspensión, en una concentración no superior al 2% de sólidos, se recubre sobre un sustrato de plástico pretratado. Después de la evaporación del exceso de disolvente mediante secado controlado, la película de CNF  
40 restante se separa cuidadosamente del sustrato de plástico y el aprensador con tiempo, presión y temperatura definidos. Finalmente, la película se enrolla y está lista para su uso posterior.

*Modificación de superficie de la película de CNF*

45 La modificación de superficie de la película se logró mediante la funcionalización de la superficie con grupos sililo o amina de la superficie de la película ya ensamblada. El protocolo de modificación es una ligera variación del método ya conocido para modificar nanofibrillas a granel, como describen por ejemplo Johansson *et al.*, 2011. Se sumergieron películas de aproximadamente 40 mg en dimetilacetamida (DMA, 99% - Sigma-Aldrich) en una razón en peso de 1:10 en un recipiente de reacción bajo flujo continuo de nitrógeno (g) para evacuar el oxígeno restante. La película se mantuvo en DMA con agitación magnética hasta que la temperatura alcanzó 80°C. O bien sililación (hexametildisilazano (HMDS), > 99% - Sigma-Aldrich) o bien aminación (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APTES), 97%  
50 - Sigma-Aldrich)

*Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

El análisis químico de superficie de las películas autoportantes se estudió mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un espectrómetro electrónico Kratos Analytical AXIS 165 con radiación monocromática A1 Ka a 100K. Los detalles sobre los parámetros de adquisición se notifican en Johansson *et al.* (Johansson *et al.*, Microchimica Acta 2002). Se recogieron los espectros de estudio de baja resolución y el carbono (C 1s) y el oxígeno (O 1s) de alta resolución de las muestras en al menos 3 ubicaciones. El área analizada fue inferior a 1 mm<sup>2</sup> y sólo se alcanzaron los 10 nm más exteriores de la película mediante esta técnica sin inducir ninguna degradación en la muestra. (Johansson *et al.*, Surface Interface Analysis, 2001) Como referencia *in situ*, se analizó un papel de filtro de celulosa al 100% libre de cenizas. (Johansson *et al.* Surface Interface Analysis, 2001). Se registraron el silicio (Si 2p) y el nitrógeno (N 1s) utilizando la resolución del estudio y los tiempos de adquisición prolongados. (Johansson *et al.*, Soft Matter 2011)

#### *Resonancia magnética nuclear de estado sólido (<sup>13</sup>C-RMN y <sup>29</sup>Si-RMN)*

Las mediciones de <sup>13</sup>C-RMN CP/MAS se realizaron a temperatura ambiente con un espectrómetro de RMN Chemagnetics CMX 270 MHz Infinity utilizando una sonda de RMN-MAS de 6,0 mm de resonancia doble que funciona a 68,01 MHz. Los espectros de <sup>13</sup>C-RMN se adquirieron con secuencia de giro de ángulo mágico (MAS) de polarización cruzada (CP) con supresión de fondo de carbono. Para todas las muestras, se acumularon 30.000 transitorios, utilizando un tiempo de contacto de 1 ms, un tiempo de reciclaje de 3 s y una velocidad de giro de 4,5 kHz. Los desplazamientos químicos hacían referencia al hexametilbenceno (HMB) utilizando la señal de metilo (+17,35 ppm) como referencia externa. Las mediciones de <sup>29</sup>Si-RMN CP/MAS se realizaron con un espectrómetro de RMN ChemXetics CMX 270 MHz Infinity utilizando una sonda de RMN-MAS de 6,0 mm de resonancia doble que funciona a 53,73 MHz. Para todas las muestras, se acumularon 80.000 transitorios, utilizando un tiempo de contacto de 3 ms, un tiempo de reciclaje de 3 s y una velocidad de giro de 4,5 kHz. Los desplazamientos químicos hacían referencia a tetrakis(trimetilsilil)silano TTMSS utilizando SiMe<sub>3</sub> (-8,75, y -9,60 ppm) como referencia externa.

#### *Evaluación de la morfología y la rugosidad - Microscopía de fuerza atómica (AFM)*

La topografía y la morfología de las películas de CNF antes y después de la modificación de superficie se estudiaron mediante el uso de microscopía de fuerza atómica (AFM). La AFM se llevó a cabo utilizando un microscopio de sonda de exploración multimodo Nanoscope IIIa (Digital Instruments Inc., Santa Barbara, CA, EE.UU.) en modo intermitente. Las imágenes se exploraron utilizando voladizos de silicio suministrados por  $\mu$ Masch (Tallin, Estonia) con frecuencias de resonancia nominales de 320-360 kHz. Se extrajeron valores aritméticos y de media cuadrática de la rugosidad a partir de imágenes AFM topográficas (1  $\mu$ m \* 2  $\mu$ m). No se realizó ningún procesamiento de imagen adicional que no fuera el aplanamiento en las imágenes. Cada muestra se exploró en un mínimo de tres puntos de cada muestra para garantizar su reproducibilidad.

#### *Mediciones de ángulo de contacto (CAM)*

Se estudiaron los cambios en la humectabilidad de las películas después de la modificación química mediante CAM a través del método de la gota sésil empleando un instrumento de CAM (KSV Instruments Ltd, Finlandia) equipado con una cámara de video y un medidor de ángulos de contacto controlado con software. Las mediciones se determinaron mediante la aproximación de la ecuación de Young-Laplace de la forma de la gota. Las mediciones se realizaron en al menos 5 secciones diferentes para cada muestra.

#### *Mediciones de la velocidad de transmisión de oxígeno*

Las mediciones de transmisión de oxígeno se realizaron con el sistema de velocidad de transmisión de oxígeno Ox-Tran 2/20 (Mocon, Modern Controls, Inc., EE.UU.) según la norma ASTM D3985-02. Las pruebas se realizaron a 23°C y una humedad relativa variable utilizando el 100% de oxígeno como gas de prueba. Se usaron máscaras de lámina de aluminio, con un área de diámetro interior de 5 cm<sup>2</sup> para montar muestras de película en la celda de difusión.

#### *Ejemplo 2. Tratamiento de UV/ozono (Österberg *et al.*, 2013)*

La celulosa nanofibrilada (NFC) se preparó mediante la disgregación de pasta kraft de madera dura nunca seca y totalmente blanqueada utilizando un fluidizador de alta cizalladura (Microfluidics Int. Co, EE.UU.). La pasta se lavó en forma de sodio antes de la disgregación según un método introducido por Swerin *et al.* (1990) y se hizo pasar seis veces por el fluidizador. Este tratamiento retira el exceso de sal de la suspensión de pasta y garantiza que sólo se asocien iones de sodio con grupos aniónicos en la pasta. No se aplicó ningún tratamiento previo químico o enzimático y la densidad de carga de la pasta fue de 0,0065 meq/g tal como se determinó mediante valoración conductométrica según Katz. *et al.* (1984). Las películas de NFC autoestables de 132 cm<sup>2</sup> de largo y aproximadamente 100  $\mu$ m de grosor se prepararon mediante filtración a presión de una dispersión de fibrillas al 0,84%, seguido por prensado en caliente a 100°C y 1.800 Pa (Österberg *et al.* 2013). Se utilizó tejido de poliamina Sefar Nitex para la filtración y se mantuvo con la película durante el prensado. Se usó un ozonizador UV comercial de Bioforce Nanosciences para activar la superficie de la película de NFC. La potencia nominal de la fuente de UV fue de 80 W, las intensidades de las longitudes de onda más importantes fueron 199 para 185 nm y 3,975 para 254 nm, según el fabricante. La distancia entre la muestra y la fuente de radiación fue de 2,5 cm. El tiempo de tratamiento para las películas fue de 10 min. El tamaño de la muestra fue de aproximadamente 2 x 4 cm.

La eficacia de la activación de la superficie de la película se demostró mediante una reacción de sililación sencilla realizada en películas obtenidas a escala piloto, según Tammelin *et al.* (2011) y Peresin *et al.* (2012). El protocolo de modificación es una ligera variación del método utilizado para modificar nanofibrillas a granel (Johansson *et al.* 2011). Se sumergieron películas de aproximadamente 100 mg en 150 ml de dimetilacetamida (DMA, 99% -Sigma-Aldrich) en un recipiente de reacción bajo un flujo continuo de nitrógeno para evacuar cualquier oxígeno restante. La película se mantuvo en DMA con agitación magnética hasta que la temperatura alcanzó 80°C. Se añadió gota a gota hexametildisilazano (> 99% adquirido de Sigma-Aldrich) mientras se agitaba (1 µl de reactivo/mg de película). La reacción continuó durante la noche a temperatura constante. Las películas se lavaron a fondo con DMA y con metanol (calidad para HPLC; Rathburn) para eliminar cualquier posible producto químico sin reaccionar. Finalmente, las películas se dejaron secar al aire.

Se usó *espectroscopía fotoelectrónica de rayos X* (XPS) (espectrómetro electrónico Kratos Analytical AXIS 165 con radiación de A1 Ka monocromática a 100 W), para el análisis químico de superficie de las películas de NFC autoestables. Más específicamente, se monitorizó el efecto del tratamiento con UV/O<sub>3</sub> y sililación en la composición química de la superficie. Los procedimientos de medición y los parámetros de adquisición se optimizaron para muestras celulósicas según lo descrito por Johansson (2002). Las muestras se analizaron después de 1 semana de almacenamiento en desecador. Se midió un mínimo de tres áreas diferentes por muestra. Se usó microscopía de fuerza atómica (AFM) (instrumento de sonda de exploración Nanoscope IIIa de Digital Instruments, Santa Barbara, EE.UU.) para explorar la topografía de la superficie de las películas antes y después del tratamiento de UV/O<sub>3</sub>. Se examinaron tres áreas diferentes en cada muestra en modo intermitente en aire usando voladizos de silicio (SCD 15/AIBS, MicroMasch, Tallin, Estonia). La frecuencia de resonancia nominal de los voladizos fue de alrededor de 300 kHz.

#### *Mediciones del ángulo de contacto*

Se empleó el método de la gota sésil para la determinación del CA del agua con un medidor de ángulo de contacto controlado por ordenador y totalmente basado en cámara de video (CAM 200 de KSV Instruments Ltd., Finlandia). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando agua desionizada purificada adicionalmente a través de una unidad de purificación de agua Milli-Q. Se realizaron al menos cinco mediciones por separado para cada muestra, o bien 15 minutos o bien 1 semana después del tratamiento de UV/O<sub>3</sub>. Las muestras se almacenaron en un desecador antes de las mediciones.

Se aplicó *espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier* (FTIR) para verificar que no se produce degradación química de la celulosa durante el tratamiento con UV/ozono. Con el espectrómetro BIO-RAD UMA 500 (EE.UU.) equipado con un cristal de germanio de reflexión total atenuada (ATR) universal, pudieron analizarse las películas directamente sin preparación adicional de la muestra, siendo la profundidad de análisis de aproximadamente un micrómetro. Los datos espectrales se procesaron con el software GRAMS AI (Thermo Scientific, Galactic Industries Corporation, New Hampshire, EE. UU. Todos los espectros se corrigieron por línea de base y se normalizaron adicionalmente para tener el mismo valor a 1.200 cm<sup>-1</sup>.

Ejemplo 3. Modificación química con técnica de deposición química en fase de vapor.

Se depositaron recubrimientos delgados (25-50 nm) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a bajas temperaturas de 80 ó 100°C sobre varias películas de CNF, pectina, PHB y PLA de base biológica. Las deposiciones se llevaron a cabo en un reactor Picosun SUNALE™ ALD. Se utilizaron trimetilaluminio (TMA, pureza de calidad electrónica, SAFC Hitech) y H<sub>2</sub>O como precursores. Se utilizó nitrógeno de alta pureza (99,9999% de N<sub>2</sub>) como portador y gas de purga. La secuencia de deposición fue de impulso de TMA de 0,1 s, purga de N<sub>2</sub> de 6 s, impulso de agua de 0,1 s y purga de N<sub>2</sub> de 6 s. La presión de funcionamiento fue de 1-2 kPa. Las velocidades de crecimiento de la película resultante se determinaron como aplicación de 0,1 nm/ciclo en una oblea de silicio Si(100). Sin embargo, debe hacerse hincapié en que debido a las diferentes polaridades y grupos funcionales de las superficies de los diferentes polímeros, las velocidades de crecimiento reales pueden diferir ligeramente de la determinada para el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre una oblea de silicio plana.

#### *Caracterizaciones*

Se determinaron las propiedades de barrera al oxígeno y al vapor de agua para todas las muestras midiendo las velocidades de transmisión de oxígeno y vapor de agua. Se midió la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) de dos a tres muestras paralelas utilizando gases húmedos a 23°C en humedad relativa del 50% con un dispositivo Systech M8001 o Mocon Oxtran 2/20 y se expresó como cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/105 Pa/día. Se midió la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de tres a cinco muestras paralelas según los métodos gravimétricos modificados, norma ISO 2528: 1995 y SCAN P 22:68 y se expresó como g/m<sup>2</sup>/día. Las condiciones de prueba fueron 23°C y humedad relativa del 75%.

#### *Resultados*

Se lograron mejoras en la barrera al oxígeno y al vapor de agua para todos los sustratos de base biológica, incluyendo películas de CNF con una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25 nm de grosor depositada mediante el procedimiento de TMA-H<sub>2</sub>O (figura 2 y figura 3). Además de las propiedades extremadamente buenas de barrera al oxígeno, se

5 observó que la película de celulosa nanofibrilada (NFC) recubierta con una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25 nm de grosor formó una capa altamente homogénea en la parte superior de fibras individuales. Se cree que esto forma capas protectoras para las nanofibras. Tales materiales son de gran interés debido a la integración controlada de la fibra orgánica y del material inorgánico de película delgada. Este tipo de recubrimiento conformado sobre fibras individuales abre nuevas posibilidades de aplicación en el área del desarrollo de filtros.

Ejemplo 4. Activación por plasma y deposición de películas de CNF.

10 Se produjeron películas de CNF de la siguiente manera: primero se pre-homogeneizó cuidadosamente la dispersión que incluía el 30% de sorbitol mezclando con el disolvente Diaf durante 30 min (300 rpm) y luego se vertió a una velocidad de línea de 5 m/min sobre un sustrato de colada usando un cabezal de alimentación específico. En el cabezal de alimentación, la dispersión formó una capa húmeda uniforme y regular. La extensión y la adhesión entre el sustrato y la dispersión acuosa de CNF se controlaron cuidadosamente mediante activación física por plasma. Se usó la unidad de tratamiento de plasma atmosférico Vetaphone Corona-Plus (Tipo TF-415, CP1C MKII 2,0 kW) equipada con una unidad de plasma de argón/nitrógeno para fijar la energía de superficie del sustrato de colada.

15 Las películas se trataron adicionalmente con deposición por plasma de HMDSO (hexametildisiloxano) utilizando la unidad de tratamiento de plasma atmosférico Plasmaline® y los siguientes parámetros del procedimiento (P = 600 W, flujo de  $\text{N}_2$  = 2 × 150 SLM, alimentación de HMDSO 2 × 1,5 SLM, velocidades de línea de 0,5, 5 y 10 m/min).

20 Se midieron los ángulos de contacto con el agua utilizando el equipo CAM200 (KSV Instruments, Finlandia) en condiciones de prueba de 23°C y humedad relativa del 50%. Las velocidades de transmisión de vapor de agua (WVTR) se determinaron gravimétricamente utilizando un procedimiento ASTM E-96B modificado (copa húmeda). Se montaron muestras con un área de prueba de 30  $\text{cm}^2$  en un plato circular de aluminio (68-3000 Vapometer EZ-Cups), que contenía agua. Los platos se almacenaron en condiciones de prueba de 23°C y humedad relativa del 50% y se pesaron periódicamente hasta alcanzar una velocidad constante de reducción de peso.

Tanto la hidrofobicidad de la superficie (figura 4) como las propiedades de barrera al vapor de agua (figura 5) se aumentaron como resultado de la deposición por plasma de HMDSO.

## 25 Lista de documentos citados

Bibliografía de patentes

1. Documento WO 2013/060934

Bibliografía no de patentes

30 1. Solala, I., Volperts, A., Andersone, A., Dizhbite, T., Mironova-Ulmane, N., Vehniäinen, A., Pere, J., y Vuorinen, T., "Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining", *Holzforschung* 66 (4), págs. 477-483 (2011).

2. Johansson, L.-S., Tammelin, T., Campbell, J. M., Setälä, H., Österberg, M. Experimental evidence on medium driven cellulose surface adaptation demonstrated using nanofibrillated cellulose. *Soft Matter* 2011, 7, 10917-10924.

35 3. Österberg, M., Soledad Peresin, M., Johansson, L.-S., Tammelin, T., Clean and reactive nanostructured cellulose surface, *Cellulose* 2013, 20, págs. 983-990, DOI: 10.1007/s10570-013-9920-8.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para mejorar la tolerancia al agua de una película de nanofibrillas de celulosa (CNF) que tiene dos superficies opuestas, caracterizado por proteger ambas superficies de la película de CNF de la humedad y que incluye las etapas de:
  - 5 a) preparar una suspensión de CNF y modificar la suspensión mediante la adición de polímeros que contienen grupos funcionales cargados, hidrófobos o polares en la suspensión,
  - b) aplicar y extender la suspensión de CNF directamente sobre una superficie de un material de soporte de plástico para preparar una película de CNF,
  - 10 c) purificar y activar al menos una superficie de la película de CNF con tratamiento de UV/ozono, tratamiento de corona o activación por plasma, y
  - d) modificar la superficie de la película de CNF activada por deposición por plasma, deposición por capas atómicas (ALD) o método de sol-gel, o cualquier combinación de los mismos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el método es continuo y utiliza tecnología de rollo a rollo.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la suspensión de CNF contiene un máximo del 2% en peso, pero preferiblemente entre el 0,25 y el 2% en peso de celulosa nanofibrilada sin modificar.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por modificar la suspensión de CNF mediante la adición de polímeros que contienen grupos funcionales que tienen uno o más átomos de O, S o N o uno o más dobles enlaces.
- 20 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por modificar la suspensión de CNF mediante la adición de polímeros que contienen grupos hidroxilo o grupos carboxilo, seleccionados preferiblemente de poli(alcohol vinílico), poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos carboxílicos), y una cantidad catalítica de sales ácidas, tales como cloruro de amonio, sulfato de amonio, cloruro de aluminio, cloruro de magnesio, nitrato de magnesio, o sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo.
- 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material de soporte de plástico se selecciona preferiblemente de poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por llevar a cabo deposición por plasma, en el que una unidad de plasma se instala en una línea de recubrimiento y la unidad de plasma utiliza una potencia de entre 200 W y 800 W.
- 30 8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque se utilizan gases seleccionados de nitrógeno, helio y argón como gases portadores para productos químicos de deposición y para plasma en la deposición por plasma.
9. Método según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque se atomiza(n) un/unos producto(s) químicos de deposición antes de la unidad de plasma.
- 35 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque se utiliza hexametildisiloxano (HMDSO) como un producto químico de deposición.
11. Estructura que consiste en una película de CNF fabricada según el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la película de CNF tiene un grosor de entre 15 y 150  $\mu\text{m}$ .
12. Estructura según la reivindicación 11, en la que la película de CNF está presente como recubrimiento sobre al menos una superficie de un soporte compuesto preferiblemente por material de plástico, más preferiblemente seleccionado de poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno o poli(tereftalato de etileno).
- 40 13. Estructura según la reivindicación 11 ó 12, que consiste en la película de CNF, desprendida del soporte.

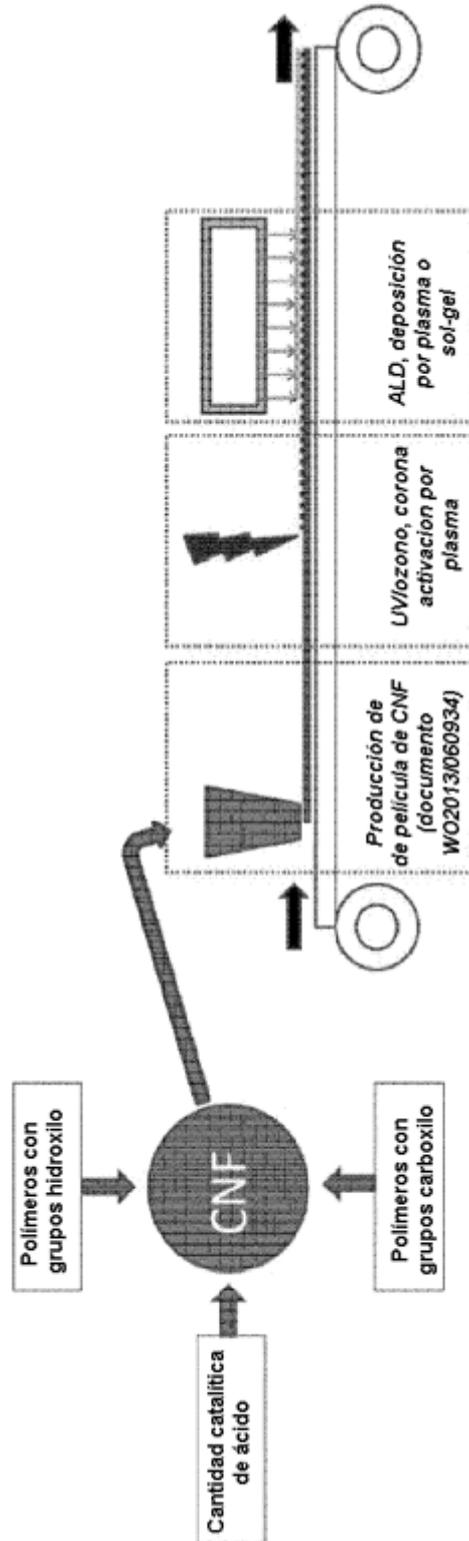


Fig. 1

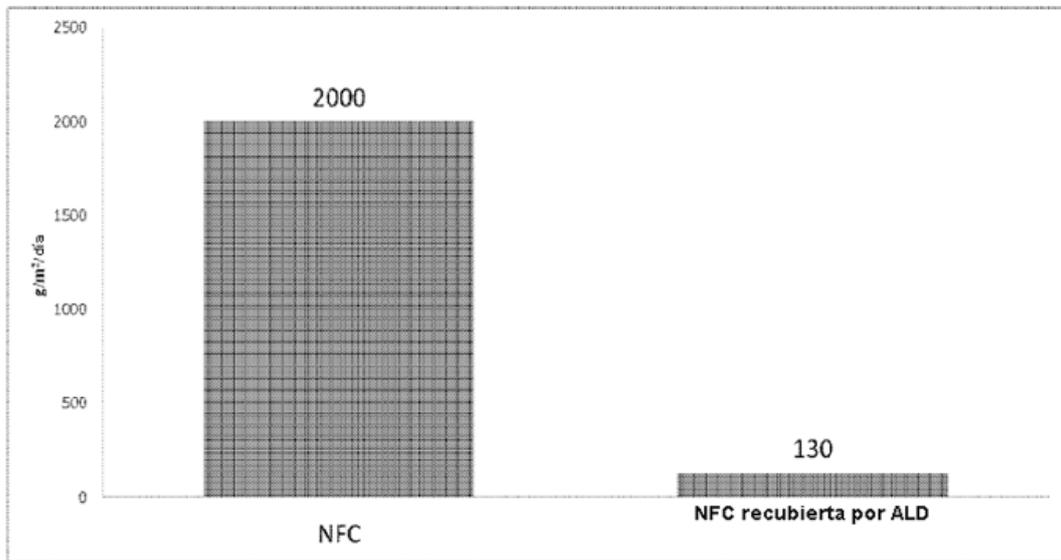


Fig. 2

	HR del 0%	HR del 60%	HR del 90%
Película de nanocelulosa	<0.1	1.5	50
Película de nanocelulosa plastificada	0.3	150	1500
Película de nanocelulosa recubierta por ALD	<0.1	0.1	10

Fig. 3

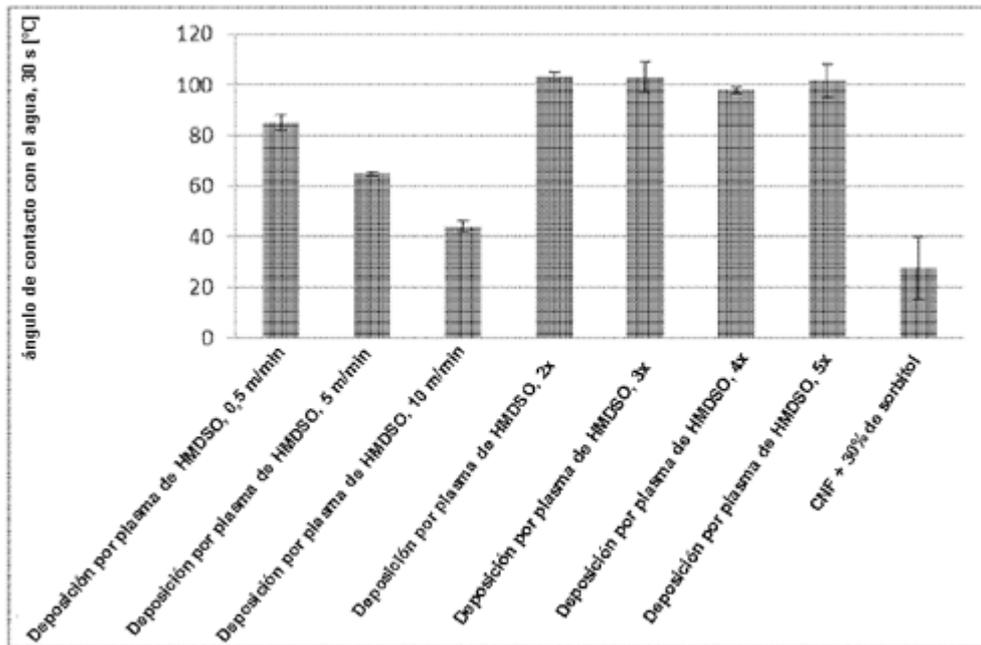


Fig. 4

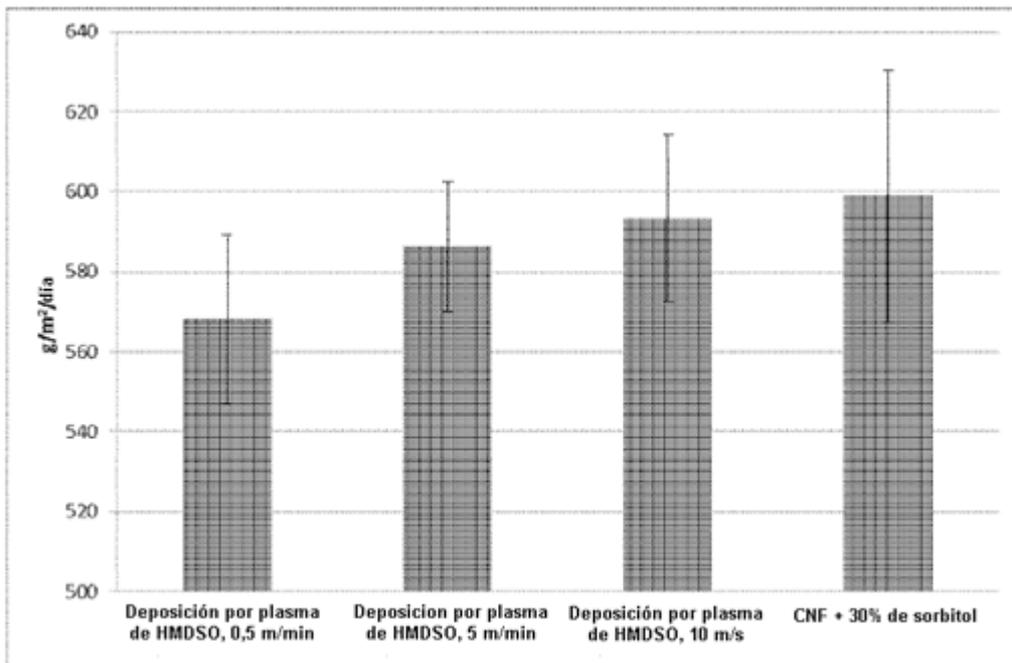


Fig. 5