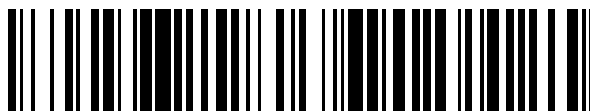


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 751**

51 Int. Cl.:

**C08L 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2013 E 18158634 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3372635**

54 Título: **Nanocompuestos sintonizables al espectro de luz**

30 Prioridad:

**06.03.2012 US 201261607185 P**

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

**22.07.2020**

73 Titular/es:

**YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY  
OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM  
LTD. (100.0%)  
Hi Tech Park Edmond Safra Campus Givat Ram,  
91390 Jerusalem, IL**

72 Inventor/es:

**SHOSEYOV, ODED;  
PALTIEL, YOSSEF;  
YOCHELIS, SHIRA;  
BARUCH-SHARON, SIGAL y  
NEVO, YUVAL**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 774 751 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

Nanocompuestos sintonizables al espectro de luz

5 **Campo de la invención**

La presente invención, en general, se refiere a multicapas de nanomateriales de celulosa y a sus usos.

10 **Antecedentes**

10 La celulosa nanocristalina (NCC) es uno de los biomateriales nuevos más excitantes elaborados a partir de celulosa, el componente principal de las paredes celulares de árboles y plantas, y que está presente en las corrientes de desechos, por ejemplo de, fábricas de papel y lodos del sistema de aguas residuales municipales. En su forma casi pura, la celulosa tiene una estructura molecular cristalina pequeña. La NCC tiene propiedades intrigantes y muchas aplicaciones potenciales. La NCC puede estar presente como una solución de cristal líquido en agua y se sabe que se autoensambla en películas ordenadas a escala macro que tienen espesores a escala nanométrica.

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

20 El uso rutinario y extenso de películas plásticas compuestas de materiales tales como polietileno (PE) y policarbonato (PC) o poli(metacrilato de metilo) (PMMA) ha aumentado considerablemente, convirtiéndose en una preocupación medioambiental importante. La capacidad de reducir las cantidades de tales polímeros en artículos poliméricos, al tiempo que se mantiene la integridad mecánica, dotando aún a los materiales o artículos con propiedades optoelectrónicas hasta ahora se ha demostrado que no tiene éxito por una variedad de razones.

25 **Sumario de la invención**

30 Los inventores de la invención divulgada en el presente documento han desarrollado un nuevo material compuesto que comprende un material polimérico y un material activo de nanocelulosa. Como el material activo de nanocelulosa dota al compuesto con suficientes propiedades mecánicas que permiten una reducción sustancial de las cantidades de materiales poliméricos utilizados, y como el material activo de nanocelulosa también puede modular las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y mecánicas del material compuesto como un todo en comparación con las mismas propiedades medidas solo para el material polimérico, el compuesto de la invención proporciona un reemplazo único y excelente para los materiales poliméricos conocidos en la técnica.

35 Por lo tanto, el material compuesto de la invención puede formarse y estructurarse para adaptarse a una variedad de aplicaciones que van desde artículos para uso personal hasta artículos para uso en aplicaciones industriales.

40 Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona un artículo que comprende un sustrato recubierto en al menos una región de la superficie del sustrato con al menos una capa de un nanocompuesto que comprende una mezcla de al menos una celulosa nanocristalina (NCC) y una pluralidad de nanopartículas seleccionadas de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  y/o  $ZnO$ , la interacción entre al menos una región superficial y el material de nanocelulosa que es electrostático, en el que dicha al menos una capa es una capa de barrera contra los gas proporcionada entre dos capas o láminas de un material del sustrato, la capa que suprime o bloquea la penetración a través de ella de humedad y gases seleccionados de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$  y  $H_2$ , y en el que la capa bloquea la radiación IR o UV.

45 En otras palabras, la invención se refiere a una estructura multicapa o apilada que comprende un sustrato y uno o más recubrimientos, capas o películas de un nanocompuesto. La multicapa de la invención puede comprender una o más capas adicionales de nanopartículas y/o un material de nanocelulosa, en el que dichas nanopartículas y/o material de nanocelulosa no están en la forma de un nanocompuestos con el material polimérico (es decir, una mezcla de todos los componentes juntos, no una mezcla).

50 Como se usa en el presente documento, "**al menos una capa de nanocompuestos**" se refiere a una capa, recubrimiento o película de material de nanocelulosa, que está en contacto directo con una pluralidad de nanopartículas ubicadas (posicionadas, atrapadas o incrustadas) en una interfaz o una pluralidad de regiones de interfaz entre las capas de dicho material de nanocelulosa, y/o en la interfaz o regiones de interfaz entre la superficie del sustrato y una capa de un material de nanocelulosa directamente unido a la misma. La "**capa**" de un nanocompuesto es generalmente una monocapa, una bicapa, una multicapa, una película delgada, una capa molecular o cualquier forma de ensamblaje de la mezcla de nanocelulosa/nanopartículas. Por lo tanto, una capa de un nanocompuesto incorpora todos los componentes materiales deseados que dotan a los productos multicapa de la invención con las propiedades ópticas y mecánicas deseadas. El espesor de cada capa puede estar entre 5 y 1000 nm, o entre 5 y 100 nm, o entre 5 y 50 nm, o entre 5 y 30 nm, o entre 5 y 20 nm, o entre 50 y 900 nm, o entre 100 a 700 nm, o entre 200 a 500 nm.

Debe acerse notar que un producto multicapa de la invención puede comprender adicionalmente capas de otros materiales, incluidas capas del material de nanocelulosa que están libres de nanopartículas, como se divulga adicionalmente a continuación.

5 Por lo tanto, el número y la identidad de cada una de las capas es variable y puede depender de las propiedades deseadas, así como del espesor de película deseado, que puede controlarse utilizando, por ejemplo, diferentes procedimientos de dispersión. En algunas realizaciones, la multicapa está compuesta por una pluralidad de capas de nanocelulosa/nanopartículas, el espesor de cada capa está entre aproximadamente 5 y 20 nm.

10 En algunas realizaciones, la multicapa comprende una capa de un nanocompuesto y una o más capas de un material de nanocelulosa libre de nanopartículas.

15 En otras realizaciones, la multicapa comprende dos o más capas (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más) de un nanocompuesto, en la que la pluralidad de nanopartículas se ubican en regiones de interfaz entre capas del material de nanocelulosa.

En algunas realizaciones, la multicapa comprende al menos 10 capas, o entre 10 y 500 capas, entre 10 y 400 capas, entre 10 y 300 capas, entre 10 y 200 capas, o entre 10 y 100 capas.

20 En otras realizaciones, la multicapa comprende al menos 100 capas, o entre 100 y 500 capas, entre 100 y 400 capas, entre 100 y 300 capas o entre 100 y 200 capas.

En algunas realizaciones, la multicapa comprende al menos 500 capas, o entre 500 y 900 capas, entre 500 y 800 capas, entre 500 y 700 capas o entre 500 y 600 capas.

25 En algunas realizaciones, la multicapa comprende un sustrato y una capa de un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas, en la que la pluralidad de nanopartículas están ubicadas (posicionadas, atrapadas o incrustadas) en la interfaz entre la superficie del sustrato y la capa de nanocelulosa. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la disposición de las nanopartículas en tales regiones de interfaz es impulsada por el autoensamblaje del material de nanocelulosa en capas ordenadas, que atrapa las nanopartículas en dichas regiones y evita o minimiza en gran medida su aglomeración.

30 En algunas realizaciones, las nanopartículas pueden incrustarse en la película usando adsorción química. Con la interacción química, las nanopartículas pueden adsorberse formando enlaces covalentes o de hidrógeno con el material de nanocelulosa. En tales casos, las nanopartículas se pueden recubrir previamente con ligandos de superficie relevantes y enlazadores que ayudan a su asociación con el material de nanocelulosa.

35 En algunas realizaciones, un material del sustrato adicional está dispuesto en la superficie superior de las dos o más capas de la multicapa, formando así una multicapa laminada o intercalada.

40 Como una persona experta en la técnica no apreciará, el nanocompuesto que comprende un material de nano-celulosa y una pluralidad de nanopartículas se caracteriza por una mezcla de los dos componentes (es decir, celulosa y nanopartículas) que, dependiendo de la selección de nanopartículas, pueden exhibir nuevas propiedades que surgen debido a la combinación de los dos. El nanocompuesto puede comprender materiales adicionales tales como adhesivos, agentes secantes, agentes moduladores de la humectabilidad, antioxidantes, estabilizadores de luz, lubricantes, agentes desactivadores de metales pesados, agentes antiempañadores, agentes antiestáticos, retardantes de llama, rellenos, pigmentos y otros.

45 Como se usa en el presente documento, el "**material de nanocelulosa**" se refiere a cualquier tipo de nanopartículas de celulosa, que incluyen celulosa bacteriana (BC), celulosa nanofibrilada (NFC) y celulosa nanocristalina (NCC), también conocidas como bigotes de celulosa (CW).

50 La celulosa nanocristalina (NCC) son fibras producidas a partir de celulosa; la NCC son típicamente cristales individuales de alta pureza. Constituyen una clase genérica de materiales que tienen resistencias mecánicas equivalentes a las fuerzas de unión de los átomos adyacentes. La estructura altamente ordenada resultante produce no solo resistencias inusualmente altas sino también cambios significativos en las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, dieléctricas, conductoras e incluso superconductoras. Las propiedades de resistencia a la tracción de la NCC están muy por encima de las de los refuerzos de contenido de alto volumen actuales y permiten el procesamiento de los compuesto con las resistencias más altas alcanzables.

55 Otro tipo de material de nanocelulosa son las nano fibras, conocidas como celulosa micro fibrilada (MFC) o celulosa nano fibrilada (NFC) que se producen, por ejemplo, mediante tratamiento enzimático de pulpa principalmente blanqueada seguida de cizallamiento y homogeneización de la pulpa principalmente blanqueada. En algunos casos, se aplican pretratamientos enzimáticos para reducir la energía de producción requerida. Debido a las condiciones relativamente suaves empleadas, la celulosa amorfa permanece intacta, lo que da como resultado fibras largas micrométricas con un diámetro nanométrico.

- 5 La celulosa bacteriana (BC) es un producto extracelular nanoestructurado obtenido de ciertas bacterias productoras de celulosa tales como *Gluconobacter Xilinus*. Las fibrillas de celulosa, siendo generalmente de mayor cristalinidad y pureza que las obtenidas de fuentes vegetales (ya que no están presentes lignina o hemicelulosas), son inherentemente de dimensiones de tamaño nanométrico en su sección transversal.
- En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por tener al menos un 50 % de cristalinidad. En realizaciones adicionales, el material de nanocelulosa es monocristalino.
- 10 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa, producido como partículas (por ejemplo, fibrillas, o en otros casos como material cristalino) a partir de celulosa de diversos orígenes, se selecciona para que tenga al menos aproximadamente 100 nm de longitud. En otras realizaciones, tienen como máximo aproximadamente 1000  $\mu\text{m}$  de longitud. En otras realizaciones, las partículas de material de nanocelulosa tienen entre aproximadamente 100 nm y 1.000  $\mu\text{m}$  de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 900  $\mu\text{m}$  de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 600  $\mu\text{m}$  de longitud, o entre aproximadamente 100 nm y 500  $\mu\text{m}$  de longitud. longitud.
- 15 En algunas realizaciones, las partículas de material de nanocelulosa tienen entre aproximadamente 100 nm y 1.000 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 900 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 800 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 600 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 500 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 400 nm de longitud, entre aproximadamente 100 nm y 300 nm de longitud, o entre aproximadamente 100 nm y 200 nm de longitud.
- El espesor del material de nanocelulosa puede variar entre aproximadamente 5 nm y 50 nm.
- 25 Las fibrillas del material de nanocelulosa se pueden seleccionar para que tengan una relación de aspecto (relación de longitud a diámetro) de 10 y más. En algunas realizaciones, la relación de aspecto es 67-100.
- En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa es NCC. En realizaciones adicionales, la NCC se selecciona para tener entre aproximadamente 100 nm y 400 nm de longitud y entre aproximadamente 5 nm y 30 nm de espesor.
- 30 La NCC puede usarse como se encuentra comercialmente disponible o puede prepararse de acuerdo con metodologías conocidas tales como el procedimiento descrito en el documento WO 2012/014213 o su solicitud equivalente en los Estados Unidos, incorporada en el presente documento como referencia.
- 35 Las "**nanopartículas**" que están incrustadas en el material de nanocelulosa pueden ser cualquier tipo de nanopartícula, de un material o forma conocida en la técnica. Las nanopartículas típicamente tienen al menos una dimensión, tal como largo, ancho, alto y diámetro, por debajo de 1.000 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas tienen al menos una dimensión que es inferior a aproximadamente 100 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas tienen al menos una dimensión que está entre aproximadamente 10 nm y 300 nm.
- 40 Las nanopartículas empleadas de acuerdo con la invención pueden tener cualquier forma y simetría, y pueden mostrar estructuras ramificadas o de red. Sin limitarse a ellas, las nanopartículas pueden ser simétricas o asimétricas, pueden ser alargadas con forma de varilla, redondas (esféricas), elípticas, piramidales, con forma de disco, ramificadas, de red o tener cualquier forma irregular. Debe enfatizarse que para los fines de los productos y la aplicación de acuerdo con la invención, el término "partícula" de ninguna manera sugiere una forma predefinida particular.
- 45 En algunas realizaciones, las nanopartículas son sustancialmente esféricas que tienen una longitud de diámetro como se definió anteriormente.
- 50 Las nanopartículas pueden ser de un solo material o una combinación de al menos uno o más materiales. El material puede ser un metal, un óxido metálico, una aleación metálica, un aislante, un material semiconductor o cualquier combinación de los mismos. Las nanopartículas son ópticamente activas en cualquier longitud de onda que varía desde el UV cercano hasta las longitudes de onda visibles y hasta el espectro IR cercano.
- 55 Las nanopartículas pueden definirse por tener una pluralidad de regiones de material que están definidas por segmentos continuos de diferentes composiciones químicas. Las regiones pueden estar confinadas por una región de un material diferente, por ejemplo, una región metálica confinada por diferentes regiones de metal/aleación de metal, o pueden estar en una región terminal que define los extremos de las nanopartículas.
- 60 La nanopartícula puede tener de forma similar la forma de una superficie continua de un material, que tiene sobre el mismo regiones separadas (islas) de al menos otro material, por ejemplo, un material metálico/aleación de metal.
- Para ciertas aplicaciones, las nanopartículas pueden seleccionarse preferiblemente entre nanopartículas no esféricas, por ejemplo, nanovarillas, que tienen al menos una región alargada y una o más regiones terminales del mismo o diferente material.
- 65

Las nanopartículas también se pueden seleccionar en función de sus propiedades ópticas o electrónicas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las nanopartículas se pueden seleccionar para que tengan un inicio de absorción en el intervalo visible, el visible y el cercano infrarrojo o incluso en el infrarrojo más profundo de 3  $\mu\text{m}$  (micrómetros), o por tener la capacidad para (también o únicamente) absorber en el intervalo UV. Sin desear estar ligado a la teoría, los diferentes materiales de nanopartículas tienen diferentes energías de separación de banda y, por lo tanto, diferentes propiedades ópticas y, por lo tanto, pueden emplearse en una variedad de aplicaciones diferentes. Por lo tanto, las nanopartículas pueden, por ejemplo, seleccionarse para transformar activamente la longitud de onda o para cambiar una o más propiedades ópticas asociadas con un producto de la invención. Por ejemplo, la presencia de partículas de silicio en un producto de la invención permite la absorción de luz en el UV y la emisión en el azul-verde, para aumentar así la protección contra la radiación UV y mejorar la eficiencia.

Como puede entenderse, el material del sustrato exhibe típicamente una primera propiedad en su estado inicial (es decir, en el estado recubierto previamente) y una segunda y diferente propiedad cuando se recubre con una película, recubrimiento o capa del nanocompuesto (es decir, en el estado recubierto posterior) de acuerdo con la invención. Por lo tanto, las nanopartículas pueden seleccionarse en función de sus propiedades ópticas/electrónicas/ magnéticas y/o antibacterianas y su capacidad para dotar a un material del sustrato con la segunda propiedad que es diferente de cualquiera de las propiedades conocidas del material; y/o mejorar, disminuir, minimizar o alterar una propiedad inicial de un material del sustrato.

El nanocompuesto aplicado sobre la superficie del sustrato puede proporcionar así a la superficie del sustrato un estado eléctrico, óptico, físico o estructural alterado en comparación con el sustrato libre de un recubrimiento, tales cambios pueden ser en rigidez, transparencia, índice de refracción, reflectancia espectral, transmitancia espectral, retardo de fase, rotación de polarización, perfil de reflectancia de polarización, perfil de dispersión, propiedades magnéticas y otros. La multicapa de la invención puede considerarse, por lo tanto, como un artículo de fotoblanqueo.

Las propiedades anteriores se pueden modular o lograr empleando un solo tipo de nanopartículas o utilizando una población de nanopartículas que es una mezcla de uno o más tipos diferentes de nanopartículas. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, es posible emplear en un producto de acuerdo con la invención una mezcla de varios tipos de nanopartículas, cada una caracterizada por un material/tamaño diferente y propiedades ópticas/electrónicas.

Como se indicó anteriormente, el material de nanopartículas se puede seleccionar entre metales, aleaciones metálicas, óxidos metálicos, aislantes y materiales semiconductores. En algunas realizaciones, el material es o comprende un elemento del Grupo IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB, IIIA, IVA o VA del bloque d de la Tabla Periódica de los Elementos.

En algunas realizaciones, el material es o comprende un metal de transición seleccionado entre el Grupo IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB o IIB del bloque d de la Tabla Periódica. En algunas realizaciones, el metal de transición es un metal seleccionado entre Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Mo, Rh, W, Au, Pt, Pd, Ag, Mn, Co, Cd, Hf, Ta, Re, Os, Ir y Hg. En algunas realizaciones, el material de nanopartículas es un óxido de metal de transición de cualquiera de los metales de transición mencionados anteriormente, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ .

En algunas realizaciones, el material es un material semiconductor seleccionado entre los elementos semiconductores del Grupo I-VII, Grupo II-VI, Grupo III-V, Grupo IV-VI, Grupo III-VI y Grupo IV y combinaciones de los mismos.

En otras realizaciones, el material semiconductor es un material del Grupo I-VII, que se selecciona entre CuCl, CuBr, CuI, AgCl, AgBr, AgI y similares.

En otras realizaciones, el material semiconductor es un material del Grupo II-VI que se selecciona entre CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$ , CdZnSe, ZnO y cualquier combinación de los mismos.

En otras realizaciones, el material del Grupo III-V se selecciona de InAs, InP, InN, GaN, InSb, InAsP, InGaAs, GaAs, GaP, GaSb, AlP, AlN, AlAs, AlSb, CdSeTe, ZnCdSe y cualquier combinación de los mismos.

En realizaciones adicionales, el material semiconductor se selecciona del Grupo IV-VI, el material se selecciona de PbSe, PbTe, PbS,  $\text{PbSnTe}$ ,  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_5$  y cualquier combinación de los mismos. En otras realizaciones, el material es o comprende un elemento del Grupo IV. En algunas realizaciones, el material se selecciona de C, Si, Ge, Sn y Pb.

En algunas realizaciones, el material es un metal, una aleación metálica u un óxido metálico. Ejemplos no limitantes incluyen ZnO, CdO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

En otras realizaciones, el material se selecciona entre aleaciones metálicas e intermetálicas del metal y/o metales de transición anteriores.

En otras realizaciones, el material se selecciona entre sulfuros de cobre, seleccionados de manera no limitativa entre  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{ZnSn})\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_2(\text{InGa})\text{S}_4$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$  y mezclas de sulfuros de cobre-hierro tales como  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (Bornita) y  $\text{CuFeS}_2$  (calcopirita).

5 En otras realizaciones, el material es o comprende un material semiconductor.

En algunas realizaciones, el material es un metal/materiales de aleación de metales de metales de transición. Ejemplos no limitativos de dichos metales son Cu, Ag, Au, Pt, Co, Pd, Ni, Ru, Rh, Mn, Cr, Fe, Ti, Zn, Ir, W, Mo y sus aleaciones.

10 En algunas realizaciones, el metal de transición se selecciona de Ag, Au y Pd.

En otras realizaciones, el material de nanopartículas se selecciona de Au, Pd,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y Si.

15 En algunas realizaciones, las nanopartículas son puntos cuánticos (QD).

Las nanopartículas se pueden mezclar en el material de nanocelulosa antes de la aplicación sobre una superficie del sustrato mediante una variedad de procedimientos para incrustar (adsorber, impregnar, mantener, enjaular o intercalar) las nanopartículas dentro de la capa húmeda de nanocelulosa.

20 La mezcla de las nanopartículas en el material de nanocelulosa antes de la aplicación en la superficie puede ser mezclando los dos o más componentes o mediante la adición gota a gota de una solución/dispersión de las nanopartículas en una solución/dispersión del material de nanocelulosa

25 Como alternativa, las nanopartículas pueden prepararse *in situ*, en el material de nanocelulosa, antes de la aplicación en la superficie, por tales procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, crecimiento fotoinducido de metales, reducción de sales de metales y otros.

30 La cantidad de nanopartículas en el material de nanocelulosa, por ejemplo, NCC, está entre aproximadamente 0,05 y 10 % (p/p).

35 El sustrato, sobre el cual se aplica el nanocompuesto, puede ser de cualquier material, de cualquier forma (película, lámina, etc.) y tamaño. El sustrato puede ser sustancialmente bidimensional (de un material muy delgado) o una superficie de un artículo tridimensional. El material del sustrato puede seleccionarse de papel, cartón, plástico, metal o materiales compuestos. En algunas realizaciones, los materiales de sustrato se seleccionan entre materiales biodegradables tales como plásticos biodegradables y materiales derivados de biomasa.

40 Como el nanocompuesto aplicado sobre la superficie del sustrato retiene o dota al sustrato con, por ejemplo, propiedades mecánicas superiores en comparación con las conocidas para el material del sustrato, la cantidad, por ejemplo, el espesor, del material del sustrato puede reducirse drásticamente. Tal característica es de suma importancia particularmente cuando el material del sustrato no es biodegradable o bien no es amigable con el medio ambiente o es costoso de producir. Por ejemplo, el uso de láminas de PLA biodegradables requiere un espesor mayor de 1 mm y generalmente superior a 2 mm. Este espesor hace que el material no sea transparente. El uso de láminas de polietileno podría tener un espesor submilimétrico, pero mayor de 0,25 mm. Con las láminas de la invención, que comprenden PLA o polietileno recubierto con una o más películas de un nanocompuesto, el espesor de las láminas puede reducirse al intervalo de  $\mu\text{m}$ , mientras se mantiene la rigidez original.

45 Para permitir la unión completa e irreversible de la capa de nanocompuesto en el sustrato, al menos la región de la superficie del sustrato debe estar cargada positivamente o ser accesible electrostáticamente (es decir, capaz de formar interacción electrostática o unirse con la capa de nanocelulosa) o ionizable para formar una superficie cargada positivamente. En otras palabras, como el material de nanocelulosa está típicamente cargado negativamente, la región de la superficie del sustrato en la que se va a aplicar el recubrimiento debe estar cargada de manera opuesta; permitiendo así el ensamblaje electrostático de un recubrimiento o película o capa de los nanocompuestos en dicha al menos una superficie de la región del sustrato.

50 Cuando la superficie del sustrato no es accesible electrostáticamente, la superficie puede ionizarse mediante una variedad de procedimientos para dotar a la superficie de cargas positivas. Tal ionización puede lograrse mediante uno o más de los siguientes:

- 60 – **Tratamiento con plasma** de la superficie;
- **Enlace químico** a través de entidades intermedias.

65 En algunas realizaciones, el material del sustrato es un material plástico biodegradable que se descompone en ambientes naturales aeróbicos (compostaje) y anaeróbicos (vertederos) por bacterias. Alternativamente, el sustrato es de un material bioplástico, derivado de materias primas renovables, o plásticos a base de petróleo, que están libres de aditivos o comprenden aditivos.

El sustrato puede ser de cualquier forma, tamaño y aspecto. En algunas realizaciones, el sustrato es una **"lámina"** de material continuo, concretamente en forma de una membrana que tiene un espesor que es significativamente más pequeño que la longitud y el ancho de unos pocos milímetros o típicamente de 10 µm hasta 500 µm. Como se indicó anteriormente, las láminas de la invención, que comprenden un material polimérico, tal como PLA o polietileno, y recubiertas con una o más películas de un nanocompuesto, el espesor de las láminas puede estar en el intervalo de µm, mientras se mantiene la rigidez original. Por lo tanto, el espesor de la lámina puede estar entre 10 µm y 50 µm.

En algunas realizaciones, la multicapa comprende una lámina polimérica que tiene un espesor de entre 10 µm y 50 µm y al menos 200 capas de un nanocompuesto como se define en el presente documento.

Los ejemplos no limitantes de materiales de sustrato incluyen poliésteres alifáticos tales como:

- (1) Polihidroxialcanoatos (PHA) tales como poli-3-hidroxi butirato (PHB), polihidroxi valerato (PHV) y polihidroxihexanoato (PHH);
- (2) Ácido poliláctico (PLA)
- (3) Succinato de polibutileno (PBS), policaprolactona (PCL);
- (4) Polianhídridos;
- (5) Alcohol polivinílico;
- (6) Almidón y derivados del almidón;
- (7) Ésteres de celulosa tales como acetato de celulosa y nitrocelulosa y derivados de los mismos (tales como celuloide).

En algunas realizaciones, el sustrato es o está recubierto con PLA, polietileno, polipropileno y otros materiales poliméricos.

De acuerdo con algunas realizaciones de la invención, para dotar de resistencia mecánica y rigidez a un material del sustrato (en forma de, por ejemplo, una lámina), las una o más capas de un nanocompuesto, como se define en el presente documento, pueden comprender además una o más capas de celulosa nanocristalina (NCC) libre de nanopartículas. Tal construcción aumenta la resistencia y la rigidez de la lámina, por ejemplo, lámina polimérica, haciéndola resistente al esfuerzo y, por lo tanto, atractiva como material de refuerzo de alto rendimiento.

La aplicación del material de nanocelulosa sobre el sustrato, por ejemplo, una lámina polimérica, no necesita tener lugar en toda la superficie del sustrato. Como se indica en el presente documento, la aplicación puede estar en al menos una región de la superficie del sustrato, es decir, en una o más regiones superficiales del material del sustrato. Por lo tanto, el término **"región superficial"** se refiere a una o más de tales regiones que pueden estar separadas, moldeadas o previamente moldeadas o continuas sobre una superficie de un sustrato. En algunas realizaciones, la capa, el recubrimiento o la película del nanocompuesto es continuo, discontinuo o modelado.

En algunas realizaciones, la capa cubre sustancialmente toda la superficie del sustrato. En otras realizaciones, se forma una capa solamente o en una o más regiones discretas de la superficie. Cuando se requiere el control de una propiedad del material (mecánica, óptica, electrónica o magnética) en más de una región de la superficie del sustrato, la capa del nanocompuesto puede formarse simultáneamente o secuencialmente (por etapas, multietapas) en regiones separadas discretas de la superficie. Algunas de las regiones superficiales pueden estar en capas con una película de un material diferente de la mezcla del nanocompuesto como se define, por ejemplo, con una capa de solo NCC o solo nanopartículas, o solo otro material polimérico.

Como el ensamblaje o estratificación del nanocompuesto sobre la superficie del sustrato es de hecho electrostático, para permitir la estratificación eficiente del nanocompuesto sobre la superficie del sustrato, la superficie debe estar cargada positivamente. En los casos en que la superficie del sustrato no está cargada positivamente, el procedimiento de moldeado puede requerir una primera etapa de ionización. Por lo tanto, el procedimiento para formar una capa moldeada de un nanocompuesto en al menos una región superficial neutra de un sustrato (es decir, una región superficial que no está cargada positivamente) comprende:

1. Ionizar al menos una región de la superficie de dicho sustrato (dicha región puede ser la región completa de la superficie, o una región moldeada, como se define en el presente documento) para dotar a dicha región de carga positiva; y
2. Aplicar un recubrimiento, película o capa de un nanocompuesto, como se define, en dicha región superficial.

Después de dicha aplicación, se permite que el recubrimiento del nanocompuesto se seque para proporcionar una película con un modelado sólido sobre la superficie del sustrato.

La formación del recubrimiento, película o capa de dicho nanocompuesto en la superficie (por ejemplo, habiendo sido dotado de cargas positivas) puede lograrse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. En un protocolo de preparación típico, el nanocompuesto se proporciona en solución, emulsión, tinta o una mezcla que lo comprende. Posteriormente, la capa se forma mediante un procedimiento físico o químico tal como deposición (por ejemplo, inmersión del material en una solución que comprende dichas entidades moleculares), impresión, impresión por

chorro, impresión por rodillo diferencial, impresión por contacto, recubrimiento, recubrimiento por rotación o cualquier combinación de los mismos o cualquier otra técnica que permita dicho contacto.

5 El recubrimiento puede formarse instantáneamente (por ejemplo, solidificarse) o puede requerir etapas de tratamiento adicionales tales como calentamiento, irradiación, secado, aspiración o cualquier combinación de los mismos.

10 Antes de la aplicación de una capa sobre la región de la superficie o la región moldeada del sustrato, y dependiendo de la naturaleza del material del sustrato, la región de la superficie puede someterse a un tratamiento previo, que puede incluir grabado, calentamiento, colocación bajo vacío, irradiación, eliminación de contaminantes, eliminación de la capa de óxido nativo, formación de una superficie terminada hidrogenada (hidrogenación superficial), exposición a gas hidrógeno, sonicación, tratamiento con UV/ozono, tratamiento con plasma, tratamiento con plasma de O<sub>2</sub>, tratamiento Piraña, tratamiento de limpieza, tratamiento en solución, o cualquier combinación de los mismos.

15 Por lo tanto, de hecho, el procedimiento permite el moldeado secuencial o simultáneo de un sustrato, en dos o más de las regiones de la superficie del sustrato que están en la misma cara del sustrato o en diferentes caras (por ejemplo, opuestas), con una pluralidad de nanocompuestos, cada uno de los cuales varía en concentración, en el tipo de material de nanocelulosa seleccionado, en el tipo de nanopartículas seleccionado, en presencia o ausencia de una o más capas adicionales de otros materiales, como se define, en el espesor del molde, en la forma y aspecto de la multicapa formada en una región específica, en el número de capas, etc. Por ejemplo, este procedimiento permite la producción de un material moldeado que tiene una pluralidad de regiones moldeadas, cada una moldeada con nanopartículas de un tipo diferente o similar, de modo que una región de la superficie puede ser ópticamente transparente a la radiación UV y otra región puede ser transparente solo a IR. En otro ejemplo, una región de la superficie puede permanecer sin tratar, y otra región puede reforzarse con una capa de solo NCC.

25 En algunas realizaciones, el moldeado puede estar en ambas caras de la misma lámina polimérica, opcionalmente en regiones coaxiales.

30 Además del moldeado proporcionado por la metodología anterior, posterior a la formación de la multicapa moldeada, puede seguir una impresión con tinta sobre la misma para producir una marca, etiqueta, símbolo, información para el consumidor, instrucciones, advertencias, e información sobre el producto en blanco y negro o en color, etc. La impresión puede realizarse por cualquier procedimiento conocido en la técnica.

35 En algunas realizaciones, el nanocompuesto puede aplicarse para formar un recubrimiento de película sobre la superficie del sustrato que cubre solo una parte de la superficie en una o más direcciones para afectar la rigidez y elasticidad del sustrato, por ejemplo, lámina plástica, en diferentes direcciones. La película puede formarse en uno o ambos lados (caras) del sustrato, por ejemplo, una lámina plástica, o puede incrustarse entre dos de tales sustratos, por ejemplo, láminas plásticas para formar un compuesto en sándwich. El ensamblaje de dicho compuesto en sándwich se puede lograr formando un molde de un nanocompuesto en una lámina, y luego doblando los extremos de la hoja para cubrir el patrón, o colocando otra lámina encima del molde. Las dos láminas que encierran el molde pueden después de eso fusionarse mediante fusión térmica o mediante cualquier otro procedimiento conocido.

40 Un compuesto en sándwich preparado como anteriormente, a saber, que tiene una estructura multicapa, en la que dos láminas de sustrato encierran una multicapa (una o más capas) de un nanocompuesto como se define, pueden utilizarse como materiales transparentes de barrera para gas en una variedad de aplicaciones, tales como embalaje de productos alimenticios.

50 Por lo tanto, en otro de sus aspectos, la invención proporciona una capa de barrera para los gases compuesta por un nanocompuesto de material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas, en la que dicho nanocompuesto se proporciona (laminado) entre dos capas o láminas de un material del sustrato. La capa de barrera para gases de la invención tiene propiedades de barrera para el vapor húmedo y una variedad de gases, suprimiendo o bloqueando la permeación a través de la capa de humedad y gases tales como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub> y otros.

55 Como la capa de barrera para gases de la invención suprime o bloquea la penetración de gas a través de la misma, puede conformarse y modificarse para adaptarse a una variedad de aplicaciones. En algunas realizaciones, la capa de barrera para gases comprende nanopartículas de materiales sensibles a la humedad o al oxígeno. En algunas realizaciones, tales nanopartículas se seleccionan de Al, Ti y óxidos metálicos tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, minerales de silicato tales como montmorillonita.

60 La invención también proporciona una lámina plástica que tiene sobre la misma un recubrimiento o capa de un nanocompuesto, como se define en el presente documento. En algunas realizaciones, la lámina plástica es una lámina de PLA, o una mezcla polimérica de PLA y uno o más materiales poliméricos adicionales (o resinas).

65 Las láminas plásticas de la invención pueden utilizarse en una variedad de aplicaciones, que incluyen: tales como contenedores, empaques para productos médicos, materiales de construcción, materiales de recubrimiento de alambre, materiales agrícolas, materiales de envasado de alimentos (para mejorar el tiempo de almacenamiento de alimentos envasados y otros productos), materiales tampones y aislantes y otros.



Las láminas de la invención son particularmente útiles cuando se utilizan como materiales agrícolas u hortícolas en las construcciones de invernaderos de plástico, túneles de plástico y similares.

5 Como se sabe, la radiación solar es de suma importancia en el crecimiento de las plantas. Si bien existe la tendencia a creer que el bloqueo de la radiación UV tiene efectos beneficiosos para reducir los patógenos de las plantas y las plagas de insectos, la presencia de radiación UV, incluida la radiación UVB de alta energía, es realmente beneficiosa para la fisiología y el desarrollo de la planta. De hecho, la forma de la planta, la arquitectura, el número de flores y los tricomas se ven afectados por la radiación UV y, por lo tanto, se puede explotar la exposición a la radiación UV, por ejemplo, así como otros componentes de la radiación solar para mejorar los procedimientos de desarrollo de los cultivos.

15 Por lo tanto, las láminas de la invención pueden adaptarse para mejorar el crecimiento, la apariencia, la resistencia a las enfermedades y la conveniencia de los crecimientos hortícolas, tales como cultivos, flores, plantas, verduras y frutas, por ejemplo, modificando la luz blanca para producir luz específica a longitudes de onda deseadas que se sabe que promueven el crecimiento y la salud de las plantas.

20 En algunas realizaciones, las láminas de la invención, por ejemplo, que se pueden usar como invernaderos de plástico y túneles de plástico (túneles de acceso), comprenden NCC y nanopartículas de semiconductores que adsorben en una longitud de onda y emiten a una longitud de onda más larga. También se emplean nanocristales de óxidos para imitar las propiedades del vidrio, absorban en UV e IR; tales nanopartículas pueden seleccionarse entre SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otras.

25 Las nanopartículas metálicas tienen líneas específicas de adsorción plasmónica a la medida. Dichas láminas se pueden adaptar o modificar de acuerdo con la temporada, el tipo y tamaño de crecimiento hortícola, la velocidad de crecimiento, la ubicación y la apariencia. Los efectos plasmónicos pueden mejorarse empleando nanopartículas metálicas tales como: Ag, Au, Al, Fe, Cu y otras. Los nanocristales de óxido dopado con metales pueden ser adecuados para cortar las longitudes de onda de acuerdo con el material de nanopartículas y su tamaño. Dichos materiales pueden seleccionarse entre ZnO-Ag (500-600 nm) y ZnO-Cu (500-600 nm).

30 Por último, las láminas híbridas pueden aumentar la eficiencia de un invernadero mediante la conversión de la energía solar de radiación UV a la longitud de onda relevante para las plantas.

35 En algunas realizaciones, por ejemplo, cuando un producto de la invención se usa como una lámina para cubrir invernaderos, la modulación de una o más propiedades ópticas de un sustrato, mediante una selección de nanopartículas, puede proporcionar lo siguiente, por ejemplo, para permitir el ajuste del patrón de irradiación específico de una zona geográfica y/o tipo de cultivo utilizado:

- 40 1. Para bloquear que la radiación UV pase a través de la lámina, por ejemplo, para proteger un cultivo de la radiación UV y los insectos ciegos; los ejemplos no limitantes de nanopartículas incluyen nanocristales semiconductores tales como CdTe, CdSe y CdS.
2. Para que la lámina sea transparente en la región visible, con un máximo alrededor del pico absorción de los complejos que captan luz (aproximadamente 400 a 700 nm);
- 45 3. Bloquear la pérdida de radiación infrarroja para prevenir la pérdida de calor en el invernadero por la noche y facilitar el enfriamiento durante el día;
4. Para controlar los períodos y condiciones de floración, para lograr así una temporada de floración uniforme, antes o después del pico de la estación natural; por lo tanto, las nanopartículas pueden seleccionarse de tal manera que cambien una longitud de onda corta a longitudes de onda más largas. Tales ejemplos de nanopartículas pueden ser nanocristales semiconductores de núcleo/envoltura, tales como: CdSe/ZnSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS e InP/ZnS.
- 50 5. Para aumentar el sistema de defensa de las plantas contra los insectos que se alimentan de plantas, mediante la adsorción de luz ultravioleta y convirtiéndola en luz roja y azul;
6. Para provocar un cambio en la longitud de onda de una manera que sea más comercialmente beneficiosa para el crecimiento hortícola en invernaderos o túneles de acceso.

55 Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la invención se refiere a una lámina plástica, para uso en invernaderos, túneles de acceso y embalaje, que comprende una matriz polimérica que comprende celulosa nanocristalina, dicha matriz polimérica incrustada con nanopartículas metálicas y/o semiconductoras que tienen propiedades de modulación óptica.

60 Preferiblemente, la matriz polimérica es biodegradable y está hecha preferiblemente con PLA.

65 La invención proporciona adicionalmente un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y al menos un tipo de nanopartículas (por ejemplo, nanopartículas metálicas o semiconductoras) para su aplicación sobre una superficie.

En algunas realizaciones, el nanocompuesto se dispersa, suspende o solubiliza en un medio acuoso u orgánico.

En algunas realizaciones, el nanocompuesto está en forma de una formulación de tinta, adecuada para la aplicación sobre un sustrato.

5 La invención proporciona adicionalmente un sustrato recubierto con una película de al menos un material de nanocelulosa, por ejemplo, NCC, dicho sustrato recubierto exhibe mejores propiedades mecánicas seleccionadas en comparación con las propiedades conocidas y medidas para el sustrato solo.

10 En algunas realizaciones, el sustrato es PLA y el material de nanocelulosa es NCC.

En algunas realizaciones, los productos de la invención están diseñados para aplicaciones relacionadas con la fabricación y uso de productos medicinales, productos higiénicos, productos alimenticios u otros productos que generalmente requieren entornos libres de patógenos (embalajes, envolturas, etc.), concretamente para aplicaciones antimicrobianas, antibacterianas, antifúngicas o antivirales. En algunas realizaciones, el producto de la invención comprende al menos una capa de NCC y una pluralidad de nanopartículas de un material seleccionado entre Ag, Cu, MgF<sub>2</sub>, NiO, ZnO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con metal, tal como TiO<sub>2</sub> dopado con Cu. En realizaciones adicionales, las nanopartículas antibacterianas se seleccionan entre nanopartículas de óxido de hierro súper paramagnético (SPION) que tienen recubrimientos superficiales de un material seleccionado, de manera no limitativa, de oro y plata.

En otras realizaciones, las láminas de la invención pueden formarse con las siguientes nanopartículas:

- Para formar filtros de paso alto, se pueden utilizar cortes alrededor de UV, nanocristales semiconductores centrales tales como CdTe, CdSe, CdS y otros;
- Para la conversión ascendente: se puede utilizar el cambio de longitud de onda corta a longitudes de onda más larga, nanocristales semiconductores de núcleo/envoltura tales como CdSe/ZnSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, InP/ZnS y otros;
- Para imitar las propiedades del vidrio, se pueden utilizar nanocristales de óxidos que tienen absorbanza en UV e IR tales como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros;
- Para lograr efectos plasmónicos, se pueden utilizar nanopartículas metálicas tales como Ag, Au, Al, Fe, Cu y otras, cada una de ellas en función de su absorbanza característica (por ejemplo, Au - 550 nm, Al - 700-800 nm, Ag - 400 nm);
- Para cortar longitudes de onda de acuerdo con el material y su tamaño, se pueden usar nanocristales de óxido dopados con metales tales como ZnO-Ag - 500-600 nm, ZnO-Cu - 500-600 nm, y otros.

### Breve descripción de los dibujos

Para comprender mejor el tema que se describe en el presente documento y para ejemplificar cómo se puede llevar a cabo en la práctica, las realizaciones se describirán ahora, a modo de ejemplo no limitativo únicamente, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La **Figura 1** muestra las micrografías de barrido Magellan<sup>MR</sup> XHR que muestran una vista general de la sección transversal de la película de NCC libre de nanopartículas.

La **Figura 2** muestra una micrografía de barrido Magellan<sup>MR</sup> XHR que muestra la sección transversal de una película híbrida de NCC/NP de acuerdo con la invención.

La **Figura 3** presenta una ilustración esquemática de una realización de la invención que implica el recubrimiento de NCC en una lámina de PE pretratada usando chorro de plasma de N<sub>2</sub>.

Las **Figuras 4A-B** presentan láminas híbridas de PE/NCC sobre una lámina pretratada con chorro de plasma de N<sub>2</sub> (**Figura 4A**) o lámina de referencia sin tratar (**Figura 4B**).

La **Figura 5** muestra los espectros de transmisión de películas de NCC mezcladas con nanocristales de SiO<sub>2</sub> y con nanocristales de CdTe, en comparación con una película de NCC desnuda. La película que contenía el SiO<sub>2</sub> mostró cierta reducción en la transmisión en la región UV, en comparación con la película que contenía el CdTe en la que la absorción en la región UV fue fuerte.

**Figuras. 6A-B: Figura 6A:** espectros de transmisión de SiO<sub>2</sub> embebidos en películas de NCC en el intervalo de 400-3500 nm. Es visible a partir del gráfico que presenta un comienzo de absorción en el intervalo de UV y una disminución en la transmisión de casi un 20 % por encima de 2 μm. **Figura 6B:** espectros de transmisión de la película de SiO<sub>2</sub>-NCC entre 4-16 μm. Se puede observar que la transmisión disminuye por debajo del 40 % por encima de 4 μm y por encima de 6 μm se bloquea la luz.

La **Figura 7** presenta dos espectros de transmisión del NCC mezclados con nanocristales de CdTe. El lapso de tiempo entre las mediciones es de dos meses. Dado que sin protección, el procedimiento de oxidación ocurre en unos días, las mediciones proporcionan una prueba de que las láminas de NCC son en realidad barreras contra el óxido.

### 65 Descripción detallada de las realizaciones

ResultadosPreparación de películas NCC ordenadas con o sin NP

5 Las soluciones de NCC con o sin nanopartículas (NP) se secaron en un horno a 37 °C. Las películas resultantes se analizaron usando el microscopio de barrido Magellan<sup>MR</sup> XHR. La película de NCC mostró la formación de capas de NCC altamente ordenadas que tienen un espesor en el intervalo de 5-20 nm (**Figura 1**).

10 Además, la película híbrida de NCC/NP demostró la misma formación de capas ordenadas, pero con nanopartículas atrapadas entre las capas (**Figura 2**).

Preparación de nanomateriales híbridos de polietileno (PE) y NCC

15 El recubrimiento de NCC sobre láminas de PE se realizó usando tratamiento con chorro de plasma de N<sub>2</sub> (50 % de potencia, 150 W durante 5 minutos, como se representa en la **Figura 3**). Posteriormente, la NCC se extendió sobre la lámina de PE previamente tratada para formar una capa delgada. Finalmente, la lámina de PE/NCC se secó en un horno a 37 °C. La lámina híbrida resultante mostró un recubrimiento uniforme de NCC en la lámina de PE, a diferencia de la muestra de PE no tratada, de la que se observó que el recubrimiento de NCC se despegaba (**Figura 4**).

Preparación de películas híbridas de NCC/nanocristales (NC)

20 Las películas de NCC se mezclaron con diferentes NC para examinar sus propiedades ópticas. El bloqueo de UV se ilustró con un cristal de núcleo de CdTe de 5 nm (**Figura 5**). Al mezclar los NC con la NCC, seguido de secado, se demostró una región de corte de UV aguda. Además, al examinar los cristales de 5 nm de SiO<sub>2</sub> mezclados con las películas de NCC, se observó cierta absorción en el intervalo UV. En la región infrarroja superior a 2 μm, la NCC con los NC de SiO<sub>2</sub> mostró una absorción más pronunciada que la NCC sola. La **Figura 5** demuestra que es posible cambiar los espectros utilizando láminas de NCC y NC. Los semiconductores de NC específicos actúan como filtros eficientes de paso bajo, y los NC de SiO<sub>2</sub> mostraron un efecto que se asemeja al vidrio. Es importante tener en cuenta que al usar el núcleo de CdTe, solo se observaron efectos de adsorción, y no la conversión de longitud de onda. Con el uso de nanocristales de núcleo-envoltura, se encontró una conversión de longitud de onda más eficiente.

25 Mediciones adicionales sobre las películas de NCC/SiO<sub>2</sub> a longitudes de onda más largas de las regiones IR medio lejanas, y largas demostraron una mejora de las propiedades ópticas de las películas en comparación con las películas de NCC desnudas o de polietileno (**Figura 6**). Los resultados de la transmisión mostraron absorción (disminución de la transmisión) que comenzó por encima de 2 μm (2.000 nm), alcanzando más del 60 % por encima de 4 μm. Aún más importante para el efecto invernadero es el bloqueo total de la luz por encima de 6 μm.

30 Finalmente, se demuestra que las películas de NCC actúan como una barrera contra el oxígeno. En la **Figura 7** se muestran dos mediciones posteriores con un intervalo de dos meses entre ellas. Los espectros del CdTe que son sensibles a la oxidación no cambian con el tiempo. En el caso de la oxidación de CdTe, los espectros deben desplazarse a la región UV. Sin la NCC, los cambios en los espectros se miden en días. Por lo tanto, está claro que las películas de NCC proporcionan una buena protección contra el procedimiento de oxidación.

35 También se describe lo siguiente:

- 40 1. Un artículo que comprende un sustrato recubierto en al menos una región de la superficie del sustrato con al menos una capa de un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas, siendo la interacción entre al menos una región superficial y el material de nanocelulosa electrostática.
- 45 2. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto comprende una capa, un recubrimiento o una película de dicho material de nanocelulosa, que está en contacto directo con una pluralidad de nanopartículas colocadas en una interfaz o una pluralidad de regiones de interfaz entre capas de dicho material de nanocelulosa, y/o en la interfaz o regiones de interfaz entre la superficie del sustrato y una capa de un material de nanocelulosa directamente unida a la misma.
- 50 3. El artículo de acuerdo con los puntos 1 o 2, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto se selecciona de una monocapa, una bicapa, una multicapa, una película delgada, una capa molecular y un ensamblaje de una mezcla de nanocelulosa/nanopartículas.
- 55 4. El artículo de acuerdo con el punto 3, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 5 y 1000 nm.
- 60 5. El artículo de acuerdo con el punto 3, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 5 y 100 nm.
- 65 6. El artículo de acuerdo con el punto 5, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 5 y 50 nm.
7. El artículo de acuerdo con el punto 5, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 5 y 30 nm.

8. El artículo de acuerdo con el punto 5, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 5 y 20 nm.
9. El artículo de acuerdo con el punto 5, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 50 a 900 nm.
- 5 10. El artículo de acuerdo con el punto 5, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre o desde 100 a 700 nm.
11. El artículo de acuerdo con el punto 5, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto que tiene un espesor de entre 200 a 500 nm.
12. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores, que comprende además al menos una capa adicional de al menos un material de nanocelulosa que está libre de nanopartículas.
- 10 13. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores, que comprende dos o más capas de un nanocompuesto, en el que la pluralidad de nanopartículas se ubican en regiones de interfaz entre capas de material de nanocelulosa.
14. El artículo de acuerdo con el punto 13, que comprende al menos 10 capas.
- 15 15. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 10 y 500 capas.
16. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 10 y 400 capas.
17. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 10 y 300 capas.
18. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 10 y 200 capas.
19. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 10 y 100 capas.
- 20 20. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende al menos 100 capas.
21. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 100 y 500 capas.
22. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 100 y 400 capas.
23. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 100 y 300 capas.
24. El artículo de acuerdo con el punto 14, que comprende entre 100 y 200 capas.
- 25 25. El artículo de acuerdo con el punto 1, que comprende un sustrato y una capa de un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas, en el que la pluralidad de nanopartículas están atrapadas en una interfaz entre la superficie del sustrato y la capa de nanocelulosa
26. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que otro material del sustrato está dispuesto en la superficie superior de al menos una capa del nanocompuesto.
- 30 27. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores, en el que el nanocompuesto comprende al menos un material adicional seleccionado entre un adhesivo, un agente de secado, un agente modulador de la humectabilidad, un antioxidante, un estabilizador de luz, un lubricante, un agente desactivador de metales pesados, un agente antiempañamiento, un agente antiestático, un retardante de llama, un relleno y un pigmento.
28. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores, en el que el material de nanocelulosa se selecciona de celulosa bacteriana (BC), celulosa nanofibrilada (NFC) y celulosa nanocristalina (NCC).
- 35 29. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el material de nanocelulosa es NCC.
30. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el material de nanocelulosa es MFC.
31. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el material de nanocelulosa es BC.
32. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el material de nanocelulosa tiene al menos un 50 % de cristalinidad.
- 40 33. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el material de nanocelulosa es monocristalino.
34. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el material de nanocelulosa está en forma de partículas que tienen al menos aproximadamente 100 nm de longitud.
35. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que las partículas de material de nanocelulosa tienen como máximo aproximadamente 1.000  $\mu\text{m}$  de longitud.
- 45 36. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que las partículas de material de nanocelulosa tienen entre aproximadamente 100 nm y 1.000  $\mu\text{m}$  de longitud.
37. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que el espesor de las partículas de material de nanocelulosa está entre aproximadamente 5 nm y 50 nm.
- 50 38. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que las partículas de material de nanocelulosa tienen una relación de aspecto de 10 y más.
39. El artículo de acuerdo con el punto 28, en el que las partículas de material de nanocelulosa tienen una relación de aspecto entre 67 y 100.
40. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 32 a 39, en el que el material de nanocelulosa que es NCC se selecciona entre aproximadamente 100 nm y 400 nm de longitud y entre aproximadamente 5 nm y 30 nm de espesor.
- 55 41. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas tienen al menos una dimensión de menos de aproximadamente 100 nm.
42. El artículo de acuerdo con el punto 41, en el que las nanopartículas tienen al menos una dimensión de entre aproximadamente 10 nm y 300 nm.
- 60 43. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de forma simétrica, asimétrica, alargada, en forma de varilla, redonda (esférica), elíptica, piramidal, en forma de disco, ramificada, en red e irregular.
44. El artículo de acuerdo con el punto 43, en el que las nanopartículas son sustancialmente esféricas.
- 65 45. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas están compuestas de un solo material o una combinación de al menos dos materiales.

46. El artículo de acuerdo con el punto 45, en el que el material se selecciona de un metal, un óxido metálico, una aleación metálica, un aislante, un material semiconductor y cualquier combinación de los mismos.
47. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas son ópticamente activas.
- 5 48. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas que tienen una pluralidad de regiones de material definidas por segmentos continuos de diferentes composiciones químicas.
49. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas son de un material seleccionado entre metales, aleaciones metálicas, óxidos metálicos, aislantes y materiales semiconductores.
50. El artículo de acuerdo con el punto 49, en el que el material de nanopartículas es o comprende un elemento del Grupo IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB, IIIA, IVA o VA del bloque d de la Tabla Periódica de Elementos.
- 10 51. El artículo de acuerdo con el punto 50, en el que el material de nanopartículas es o comprende un metal de transición seleccionado entre el Grupo IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB y IIB del bloque d de la Tabla Periódica.
52. El artículo de acuerdo con el punto 51, en el que el metal de transición es un metal seleccionado entre Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Mo, Rh, W, Au, Pt, Pd, Ag, Mn, Co, Cd, Hf, Ta, Re, Os, Ir y Hg.
- 15 53. El artículo de acuerdo con el punto 52, en el que el material de nanopartículas es un óxido de metal de transición.
54. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas son  $\text{TiO}_2$ .
55. El artículo de acuerdo con el punto 50, en el que el material de nanopartículas es un material semiconductor seleccionado entre elementos semiconductores del Grupo I-VII, Grupo II-VI, Grupo III-V, Grupo IV-VI, Grupo III-VI y Grupo IV y combinaciones de los mismos.
- 20 56. El artículo de acuerdo con el punto 55, en el que el material semiconductor de nanopartículas es un material del Grupo I-VII.
57. El artículo de acuerdo con el punto 56, en el que las nanopartículas se seleccionan entre  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  y  $\text{AgI}$ .
- 25 58. El artículo de acuerdo con el punto 55, en el que el material semiconductor de nanopartículas es un material del Grupo II-VI.
59. El artículo de acuerdo con el punto 58, en el que las nanopartículas se seleccionan entre  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{CdZnSe}$ ,  $\text{ZnO}$  y cualquier combinación de las mismas.
60. El artículo de acuerdo con el punto 55, en el que las nanopartículas son materiales del Grupo III-V.
- 30 61. El artículo de acuerdo con el punto 60, en el que las nanopartículas se seleccionan entre  $\text{InAs}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{InAsP}$ ,  $\text{InGaAs}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlAs}$ ,  $\text{AlSb}$ ,  $\text{CdSeTe}$ ,  $\text{ZnCdSe}$  y combinaciones de los mismos.
62. El artículo de acuerdo con el punto 55, en el que las nanopartículas son de un material semiconductor seleccionado del Grupo IV-VI.
- 35 63. El artículo de acuerdo con el punto 62, en el que el material de nanopartículas se selecciona entre  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSnTe}$ ,  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_5$  y cualquier combinación de los mismos.
64. El artículo de acuerdo con el punto 55, en el que el material de nanopartículas es o comprende un elemento del Grupo IV.
65. El artículo de acuerdo con el punto 64, en el que el material de nanopartículas se selecciona entre C, Si, Ge, Sn y Pb.
- 40 66. El artículo de acuerdo con el artículo 55, en el que el material de nanopartículas es un metal, una aleación metálica u un óxido metálico.
67. El artículo de acuerdo con el punto 66, en donde las nanopartículas se seleccionan entre  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- 45 68. El artículo de acuerdo con el punto 55, en el que el material de nanopartículas se selecciona entre aleaciones metálicas e intermetálicas del metal y/o metales de transición anteriores.
69. El artículo de acuerdo con el punto 56, en el que el material de nanopartículas se selecciona entre sulfuros de cobre.
70. El artículo de acuerdo con el punto 69, en el que las nanopartículas se seleccionan entre  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{ZnSn})\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_2(\text{InGa})\text{S}_4$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  y  $\text{CuFeS}_2$ .
- 50 71. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas se seleccionan entre materiales metálicos/aleaciones metálicas de metales de transición.
72. El artículo de acuerdo con el punto 71, en el que las nanopartículas se seleccionan entre Cu, Ag, Au, Pt, Co, Pd, Ni, Ru, Rh, Mn, Cr, Fe, Ti, Zn, Ir, W, Mo y aleaciones de los mismos.
73. El artículo de acuerdo con el punto 72, en donde las nanopartículas se seleccionan entre Ag, Au y Pd.
- 55 74. El artículo de acuerdo con el punto 71, en el que las nanopartículas se seleccionan entre Au, Pd,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y Si.
75. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que las nanopartículas son puntos cuánticos (QD).
76. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores, en el que la cantidad de las nanopartículas en el material de nanocelulosa está entre aproximadamente 0,05 y 10 % (p/p).
- 60 77. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que dicho sustrato es sustancialmente bidimensional o tridimensional.
78. El artículo de acuerdo con el punto 77, en el que el material del sustrato se selecciona entre papel, cartón, plástico, metal y materiales compuestos.
79. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que el material del sustrato es un material biodegradable.
- 65 80. El artículo de acuerdo con el punto 77, en el que los materiales de sustrato se seleccionan entre polímeros alifáticos.

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65
81. El artículo de acuerdo con el punto 80, en el que los polímeros alifáticos se seleccionan entre polihidroxicanoatos (PHA), ácido poliláctico (PLA), succinato de polibutileno (PBS), policaprolactona (PCL), polianhídridos, alcohol polivinílico, almidón y derivados de almidón y ésteres de celulosa.
82. El artículo de acuerdo con el punto 80, en el que el PHA se selecciona entre poli-3-hidroxibutirato (PHB), polihidroxivalerato (PHV) y polihidroxihexanoato (PHH).
83. El artículo de acuerdo con el punto 80, en el que el polímero se selecciona entre PLA, polietileno y polipropileno.
84. El artículo de acuerdo con el punto 83, en el que el polímero es PLA.
85. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que el sustrato comprende al menos una región cargada positivamente, o al menos una región electrostáticamente accesible.
86. El artículo de acuerdo con el punto 77, en el que el sustrato es una lámina de material continuo.
87. El artículo de acuerdo con el punto 86, en el que el espesor de dicha lámina está entre 10  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ .
88. El artículo de acuerdo con el punto 1, que comprende una lámina polimérica que tiene un espesor de entre 10  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  y al menos 200 capas de un nanocompuesto.
89. El artículo de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores, en el que la región superficial se selecciona entre dos o más regiones separadas, regiones moldeadas o previamente moldeadas, una región superficial continua.
90. El artículo de acuerdo con el punto 89, en el que la región superficial es toda la superficie del sustrato.
91. El artículo de acuerdo con el punto 1, en el que la región superficial no está cargada positivamente, y el artículo se forma ionizando la región superficial para dotar dicha región de carga positiva; y aplicar una capa de nanocompuesto sobre dicha región superficial.
92. Una capa de barrera para gases que comprende al menos una capa de un nanocompuesto de material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas, en la que dicho nanocompuesto se proporciona entre dos capas o láminas de un material del sustrato.
93. La capa de barrera para gases de acuerdo con el punto 92, para suprimir o bloquear la penetración a través de ella la humedad y los gases seleccionados entre  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{H}_2$ .
94. La capa de barrera para gases de acuerdo con el punto 92, que comprende nanopartículas sensibles a la humedad o al oxígeno.
95. La capa de barrera para gases de acuerdo con el punto 94, seleccionándose las nanopartículas entre Al, Ti,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y Montmorillonita.
96. Una lámina plástica que tiene sobre la misma un recubrimiento o capa de un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas.
97. La lámina de acuerdo con el punto 96, en la que dicho plástico es una lámina de PLA, o una mezcla polimérica de PLA y uno o más materiales poliméricos adicionales.
98. La lámina de acuerdo con el punto 96, para uso en la fabricación de contenedores, empaques para productos médicos, materiales de construcción, materiales de recubrimiento de alambre, materiales agrícolas, materiales de empaque de alimentos y materiales tampón y aislamiento.
99. La lámina de acuerdo con el punto 98, para su uso en la construcción de invernaderos de plástico, túneles de plástico y otros artículos agrícolas y hortícolas.
100. La lámina de acuerdo con el punto 99, para mejorar el crecimiento, la apariencia, la resistencia a las enfermedades y deseablemente de cultivos hortícolas.
101. La lámina de acuerdo con el punto 99, en la que dicha lámina es de PLA y está recubierta con una o más capas de NCC y una pluralidad de nanopartículas semiconductoras.
102. La lámina de acuerdo con el punto 101, caracterizada por uno o más de los siguientes: dicha lámina es capaz de bloquear la entrada de radiación UV a través de la lámina; dicha lámina es transparente en la región visible, con un máximo alrededor del pico de absorción de la luz; dicha lámina es capaz de bloquear la pérdida de radiación infrarroja; dicha lámina es capaz de adsorber luz UV y convertirla en luz roja y azul; dicha lámina es capaz de causar un cambio en una longitud de onda.
103. Una lámina plástica para su uso en invernaderos, túneles de acceso y envases, comprendiendo dicha lámina una matriz polimérica que tiene un recubrimiento de nanopartículas metálicas y/o semiconductoras embebida en NCC con propiedades de modulación óptica.
104. La lámina plástica de acuerdo con el punto 103, en la que dicha matriz polimérica es un PLA biodegradable.
105. Una lámina plástica para uso en la fabricación de productos medicinales, productos higiénicos, productos alimenticios u otros productos que generalmente requieren entornos libres de patógenos, comprendiendo dicha lámina al menos una capa de NCC y una pluralidad de nanopartículas.
106. La lámina plástica de acuerdo con el punto 105, en la que dichas nanopartículas son de un material seleccionado entre Ag, Cu,  $\text{MgF}_2$ , NiO, ZnO, CuO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con metal.
107. La lámina plástica de acuerdo con el punto 106, en la que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de óxido de hierro súper paramagnético (SPION) que tienen recubrimientos superficiales de un material seleccionado entre oro y plata.
108. Uso de un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y al menos un tipo de nanopartículas para su aplicación sobre una superficie.
109. El uso de acuerdo con el punto 108, en el que dicho nanocompuesto se dispersa, suspende o solubiliza en un medio acuoso u orgánico.
110. El uso de acuerdo con el punto 108, en el que el nanocompuesto está en forma de una formulación de tinta, adecuada para la aplicación sobre un sustrato.

5 **111.** Un sustrato recubierto con una película de al menos un material de nanocelulosa, exhibiendo dicho sustrato recubierto propiedades mecánicas seleccionadas mejoradas en comparación con las propiedades conocidas y medidas para el sustrato libre de dicha película.

**112.** El sustrato de acuerdo con el punto 111, en el que el material del sustrato es PLA y el material de nanocelulosa es NCC.

**113.** Un procedimiento para formar un artículo que comprende un sustrato recubierto sobre al menos una región de la superficie del sustrato con al menos una capa de un nanocompuesto que comprende al menos un material de nanocelulosa y una pluralidad de nanopartículas, comprendiendo el procedimiento:

- 10
- obtener un sustrato que tiene al menos una región superficial cargada positivamente;
  - aplicar sobre dicha región superficial cargada positivamente una capa del nanocompuesto; y
  - permitir que dicha capa del nanocompuesto se solidifique.

15 **114.** El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que dicha capa de dicho nanocompuesto se puede lograr por deposición, impresión, impresión por chorro, impresión por rodillo diferencial, impresión por contacto, recubrimiento, recubrimiento por rotación, o cualquier combinación de los mismos.

**115.** El procedimiento de acuerdo con el punto 113, en el que dicha capa se solidifica instantáneamente.

20 **116.** El procedimiento de acuerdo con el punto 113, en el que dicha capa se trata adicionalmente mediante calentamiento, irradiación, secado, aspiración o cualquier combinación de las mismas para permitir la solidificación de la misma.

**117.** El procedimiento de acuerdo con el punto 113, en el que dicho sustrato tiene al menos una región superficial cargada positivamente puede ser obtenida tratando una región de sustrato para dotar a dicha región de carga positiva.

25 **118.** El procedimiento de acuerdo con el punto 117, en el que dicha carga positiva se logra mediante el tratamiento con plasma de la región superficial.

**119.** El procedimiento de acuerdo con el punto 117, en el que antes de la carga positiva, la región superficial se trata previamente mediante ataque químico, calentamiento, puesta al vacío, irradiación, eliminación de contaminantes, eliminación de la capa de óxido nativo, formación de una superficie terminada con hidrógeno (hidrogenación superficial), exposición al gas de hidrógeno, sonicación, tratamiento con UV/Ozono, tratamiento con plasma, tratamiento con plasma de O<sub>2</sub>, tratamiento Piraña, tratamiento de limpieza, tratamiento con solución o cualquier combinación de los mismos.

30 **120.** El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 113 y 119, para el moldeo secuencial o simultáneo de un sustrato, en dos o más de las regiones superficiales del sustrato, estando dichas regiones sobre la misma cara del sustrato o en diferentes caras, con un pluralidad de nanocompuestos, variando dicha pluralidad de nanocompuestos entre sí en al menos uno de concentración; tipo de material de nanocelulosa; tipo de nanopartículas; la presencia o ausencia de una o más capas adicionales; el espesor del molde y el número de capas.

35 **121.** El procedimiento de acuerdo con el punto 120, para formar un material moldeado que tiene una pluralidad de regiones moldeadas, cada una moldeada con nanopartículas del mismo o diferente tipo, de modo que una región de la superficie sea ópticamente transparente a la radiación UV y otra región sea transparente a la IR.

40 **122.** El procedimiento de acuerdo con el punto 113, en el que una o más de dichas regiones no están tratadas, y una o más de las otras regiones están reforzadas con una capa de NCC.

**123.** El procedimiento de acuerdo con el punto 113, para moldear ambas caras del sustrato.

45 **124.** El procedimiento de acuerdo con el punto 113, que comprende además la etapa de formar una marca, etiqueta, símbolo, información para el consumidor, instrucciones, advertencias, e información sobre el producto en blanco y negro o en color, sobre la superficie de dicha capa seca del nanocompuesto.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo que comprende un sustrato recubierto en al menos una región de la superficie del sustrato con al menos una capa de un nanocompuesto que comprende una mezcla de al menos una celulosa nanocristalina (NCC) y una pluralidad de nanopartículas seleccionadas entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{ZnO}$ , siendo la interacción entre al menos una región superficial y el material de nanocelulosa electrostática, en el que dicha al menos una capa es una capa de barrera para gases proporcionada entre dos capas o láminas de un material del sustrato, suprimiendo o bloqueando la capa la permeación a través de la misma de la humedad y los gases seleccionados entre  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{H}_2$ , y en el que la capa bloquea la radiación IR o UV.
- 10 2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha al menos una capa de un nanocompuesto tiene un espesor de entre 5 y 1000 nm.
- 15 3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además al menos una capa adicional de NCC que está libre de nanopartículas.
- 20 4. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la NCC tiene al menos un 50 % de cristalinidad, o en el que la NCC es monocristalina, o en el que la NCC está en forma de partículas que tienen al menos 100 nm de longitud.
5. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas son nanopartículas de  $\text{ZnO}$ .
6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas son nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .
- 25 7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas son puntos cuánticos (QD).
8. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de nanopartículas en la NCC está entre 0,05 y 10 % (p/p).
- 30 9. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el artículo comprende un sustrato que es sustancialmente bidimensional o tridimensional.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el sustrato es seleccionado entre polímeros alifáticos.
- 35 11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los polímeros alifáticos son seleccionados entre polihidroxialcanoatos (PHA), ácido poliláctico (PLA), succinato de polibutileno (PBS), policaprolactona (PCL), polianhídridos, alcohol polivinílico, almidón y derivados de almidón y ésteres de celulosa.
- 40 12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas son seleccionadas entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con metal.



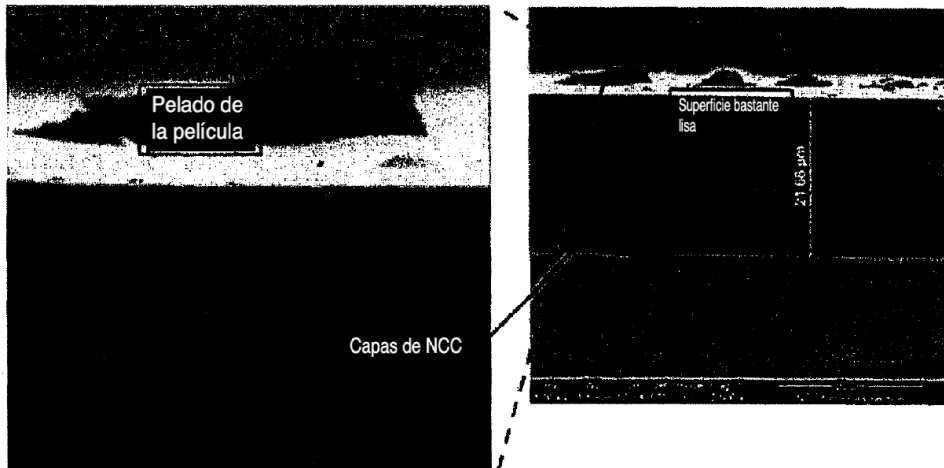


Fig. 1

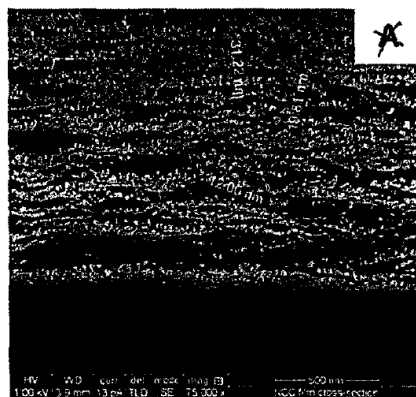


Fig. 2

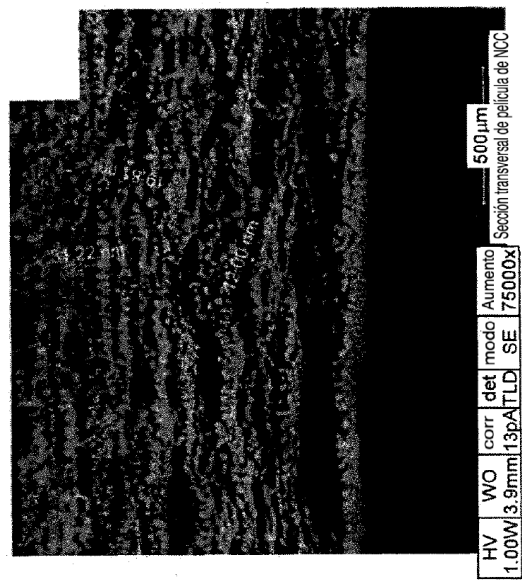


Fig. 2

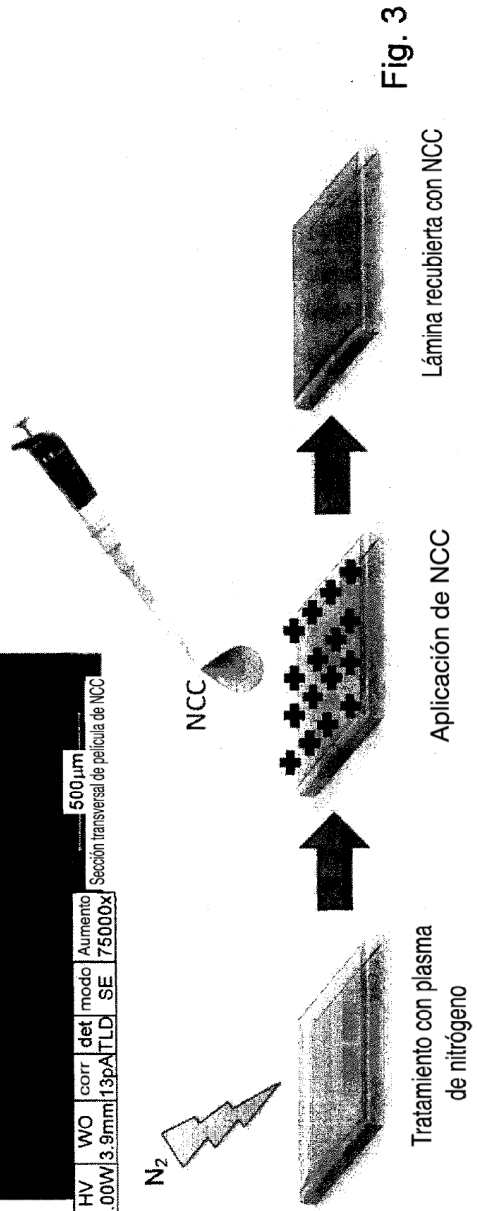


Fig. 3

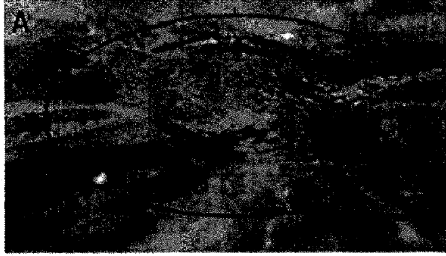


Lámina tratada con plasma

Fig. 4A



Lámina sin tratar

Fig. 4B

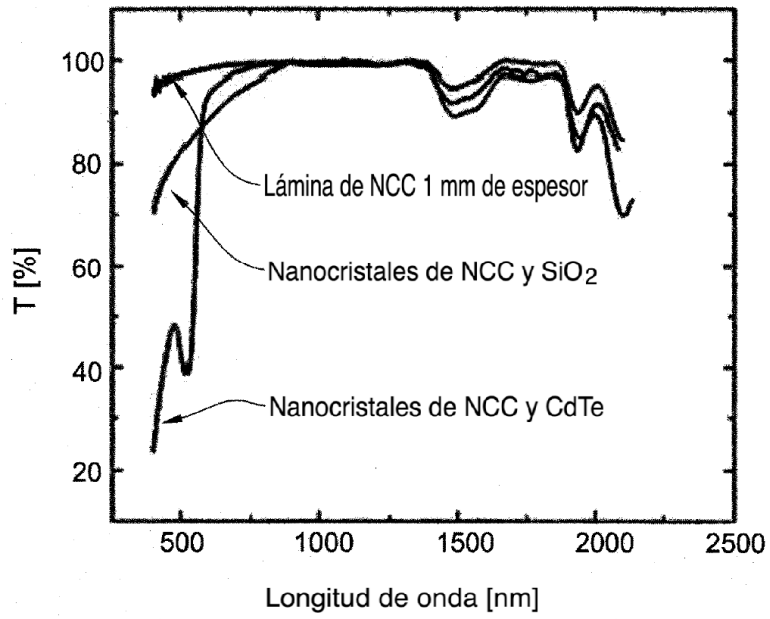


Fig. 5

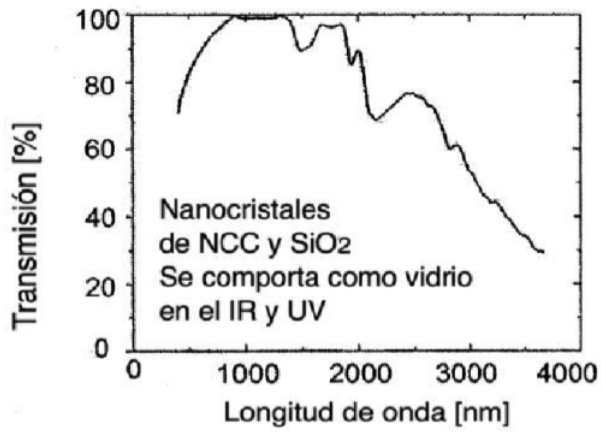


Fig. 6A

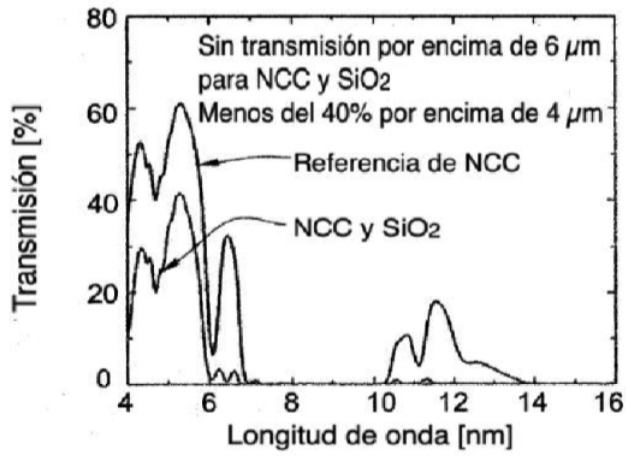


Fig. 6B

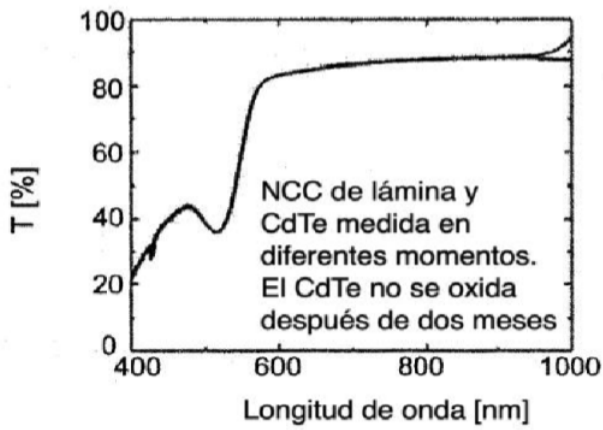


Fig. 7