

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 798**

51 Int. Cl.:

**D21H 11/18** (2006.01)

**D21H 21/52** (2006.01)

**D21H 17/36** (2006.01)

**D21H 19/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2011 PCT/EP2011/058463**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11147825**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2011 E 11725366 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 2576902**

54 Título: **Composición de barrera celulósica**

30 Prioridad:

**27.05.2010 US 348848 P**  
**27.05.2010 EP 10164094**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.11.2020**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)**  
**Energiakatu 4**  
**00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**SANDSTRÖM, JOHN;**  
**HEIJNESSON-HULTÉN, ANETTE MONICA y**  
**MALMBORG, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 792 798 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

Composición de barrera celulósica

### Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende fibras celulósicas y un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado, una película autoportante formada a partir de dicha composición, un método para producir dicha película autoportante, un artículo multicapa que comprende dicha composición o dicha película autoportante dispuesta sobre un sustrato, un método para la producción de dicho artículo multicapa, y el uso de dicha composición o una película autoportante para proporcionar una barrera a un sustrato permeable.

### Antecedentes técnicos de la invención

10 Las barreras encuentran su uso en muchas aplicaciones. Por ejemplo, en muchas aplicaciones de envasado de alimentos, existe la necesidad de proteger el alimento del oxígeno para evitar la oxidación de los componentes de los alimentos, lo que puede reducir la calidad y/o el sabor del alimento. Esto se puede hacer usando un material que tenga baja permeabilidad al oxígeno, convencionalmente denominado barrera de oxígeno.

15 Otras propiedades de barrera que se pueden encontrar usar en el envasado de alimentos y otros artículos son obvias para la persona experta en la técnica e incluyen barreras para líquidos, vapores, aromas, grasas, microorganismos, etc.

Si bien existe la necesidad de barreras, también existe el deseo de proporcionar tales barreras que en gran medida se basen en material de fuentes renovables.

20 Las fibras celulósicas, tales como las microfibrilares y/o las fibras de celulosa altamente refinadas se han investigado previamente para su uso en barreras.

El documento WO00/05310 se refiere a procesos y materiales en los que las fibras de celulosa altamente refinadas se descomponen en microfibras y otros procesos en composiciones, películas, recubrimientos y materiales sólidos que son biodegradables e incluso comestibles.

25 El documento WO2009/123560 se refiere a composiciones que comprenden celulosa microfibrilada y uno o más hidrocoloides de polisacárido, y el uso de tales composiciones, *inter alia* para proporcionar una barrera en una hoja de papel.

El documento WO2006/056737 se refiere a materiales biocompuestos que comprenden fragmentos de celulosa, a 55% en peso de aglutinantes hidrófilos y 5 a 65% en peso de aglutinantes hidrófobos, y el uso de tales materiales como un material de alta resistencia que es impermeable al agua.

30 El documento US 6 183 596 se refiere a un papel recubierto con un material de recubrimiento que contiene celulosa microfibrilada, y describe materiales de recubrimiento de tamaño de superficie que comprenden 0,1-10% en peso de celulosa súper microfibrilada que se agrega a materiales de recubrimiento conocidos convencionalmente.

35 El documento US 2001/0004869 se refiere a composiciones que comprenden nanofibrillas de celulosa esencialmente amorfas, al menos un aditivo elegido de carboxicelulosa con un grado de sustitución de más de 0,95, un polisacárido natural, un poliol y opcionalmente al menos un coaditivo, siendo el contenido de aditivo y de coaditivo opcional menor o igual al 30% en peso con respecto al peso de las nanofibrillas y del aditivo y del coaditivo opcional.

Sin embargo, todavía existe la necesidad de proporcionar materiales de barrera con un rendimiento mejorado en términos de propiedades físicas y mecánicas, p. ej. permeabilidad, resistencia a la tracción, rigidez y plegabilidad.

### Sumario de la invención

40 Un objeto de la presente invención es satisfacer al menos parcialmente las necesidades en la técnica y proporcionar una barrera basada en una cantidad significativa de material de fuentes renovables que tienen buenas propiedades de barrera.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una barrera basada en una gran cantidad de material procedente de fuentes renovables y que presenta buenas propiedades físicas, especialmente resistencia mecánica.

45 Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que estos y otros objetivos se pueden alcanzar formando capas, tales como películas autoportantes y capas de revestimiento, a partir de ciertas composiciones que comprenden fibras de celulosa y un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado como se define en las reivindicaciones 1, 8, 10, 14, 15, 17 y 21.

Se ha demostrado que, si bien se basa en gran medida en material procedente de fuentes renovables, una película autoportante o capa de revestimiento formada a partir de tales composiciones presenta excelentes propiedades mecánicas y propiedades de barrera.

5 Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición como se define en la reivindicación 1 y que comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g; y b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado, la composición comprende del 55 al 65% en peso de a) y del 35 al 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b) en la composición.

10 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la fabricación de una película autoportante como se define en la reivindicación 8 y que comprende las etapas de formar una película a partir de una composición acuosa que comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área de superficie específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g; y b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado sobre una superficie de soporte, comprendiendo la composición de 55 a 65% en peso de a) y de 35 a 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b) en la composición; eliminar al menos parte del agua de dicha composición y eliminar la película autoportante así formada de dicha superficie de soporte.

15 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una película autoportante como se define en la reivindicación 10 y formada a partir de una composición que comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g; y b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado; la película comprende del 55 al 65% en peso de a) y del 35 al 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b).

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un artículo multicapa como se define en la reivindicación 14 y que comprende un sustrato y una capa de una composición que comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g; y b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado dispuesto en al menos un lado de dicho sustrato.

25 En un quinto aspecto, la presente invención se refiere al uso como se define en la reivindicación 21 de una composición que comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g; y b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado o una película autoportante como se definió anteriormente para proporcionar una barrera a un sustrato permeable.

Estos y otros aspectos de la invención se describirán ahora con más detalle.

### 30 Descripción detallada del invento

Una composición de la presente invención comprende al menos los siguientes componentes además del agua:

a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g;

b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado; y opcionalmente

35 c) al menos un polímero aniónico

La cantidad de fibras de celulosa a) en una composición de la presente invención es de 55 a 65% en peso basado en el peso seco de a) y b) en la composición.

La cantidad del polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado b) en una composición de la presente invención es de 35 a 45% en peso basado en el peso seco de a) y b) en la composición.

40 La cantidad del al menos un polímero aniónico c) en una composición de la presente invención puede, si está presente el polímero aniónico, preferiblemente ser de 0,01, más preferiblemente de 0,1, incluso más preferiblemente de 0,3, lo más preferiblemente de 0,5 a 9, más preferiblemente a 5, incluso más preferiblemente a 3 y lo más preferiblemente a 2% en peso del peso seco de a), b) y c) en la composición.

45 La composición de la presente invención comprende del 55 al 65% en peso de a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y del 35 al 45% en peso de b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado, basado en el peso seco de a) y b) en la composición. Opcionalmente, la composición comprende de 0,1 a 3% en peso de c) al menos un polímero aniónico, basado en el peso seco de a), b) y c) en la composición.

50 En una realización, la composición de la presente invención está esencialmente libre de, o comprende por debajo del 0,1% en peso del al menos un polímero aniónico c), basado en el peso seco de a), b) y c) en la composición.

Preferiblemente a) y b), y c) si están presentes, juntos constituyen al menos 90, lo más preferiblemente al menos 95 y, en algunos casos, incluso 100% en peso del peso seco de una formulación de la presente invención.

La composición de la presente invención está preferiblemente libre o comprende menos del 5% en peso, basado en el peso seco de la composición, de aglutinantes hidrófobos. Los ejemplos de tales aglutinantes hidrófobos incluyen polímeros hidrófobos que comprenden epoxis (tales como bisfenol-A o epoxis de bisfenol-A modificado), poliuretanos, resinas fenólicas, acrílicos hidrófobos y siloxanos.

5 Las fibras de celulosa contempladas para su uso como componente a) en la presente invención tienen una longitud promedio numérica de 0,005, preferiblemente de 0,01, más preferiblemente de 0,02 a 0,2, más preferiblemente de 0,1 mm y un área superficial específica de 1, preferiblemente de 1,5, lo más preferiblemente de 3 a 100, preferiblemente a 15, lo más preferiblemente a 10 m<sup>2</sup>/g (según lo determinado por la adsorción de N<sub>2</sub> a 177 K según el método BET utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2010).

10 El ancho promedio en número de las fibras de celulosa es preferiblemente de 5, más preferiblemente de 10, lo más preferiblemente de 20 a 100, más preferiblemente de 60, lo más preferiblemente de 40 μm (medido con un probador de fibra L&W).

15 Como se usa en el presente documento, el término "número promedio" como se usa en número promedio de longitud y número promedio de ancho, se refiere, p. ej. en el contexto de la longitud de la fibra, a la media aritmética o promedio de la longitud de las fibras individuales, tal como se determina midiendo la longitud de *n* fibras, sumando las longitudes y dividiendo por *n*.

20 Las fuentes de celulosa para usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a las siguientes: fibras de madera, p. ej. derivados de madera dura o madera blanda, tales como pulpas químicas, pulpas mecánicas, pulpas termomecánicas, pulpas mecánicas tratadas con productos químicos, fibras recicladas o papel de periódico; fibras de semillas, tales como de algodón; semillas llenas de fibra, tales como cáscaras de soja, cáscaras de guisantes, cáscaras de maíz; fibras de líber, como lino, cáñamo, yute, ramio, kenaf; fibras de hojas, tales como el cáñamo de manila, el cáñamo de sisal; fibras de tallo o paja, tales como bagazo, maíz, trigo; fibras de hierba, como de bambú; fibras de celulosa de algas, como velonia; bacterias u hongos; y células del parénquima, como las de vegetales y frutas. La fuente de la celulosa no es limitante, y se puede usar cualquier fuente, incluida la celulosa sintética o los análogos de la celulosa.

25 En la presente invención, las fibras de celulosa comprenden fibras de celulosa microfibrilar.

Para los fines de la presente invención, la celulosa microfibrilar se refiere a subestructuras de pequeño diámetro y alta relación longitud-diámetro que son comparables en dimensiones a las de las microfibrillas de celulosa que se producen en la naturaleza.

30 Según una realización, la celulosa microfibrilar se modifica p. ej. mediante injerto, reticulación, oxidación química, por ejemplo mediante el uso de peróxido de hidrógeno, reacción de Fenton y/o TEMPO; modificación física tal como la adsorción, p. ej. adsorción química; y modificación enzimática. Las tecnologías combinadas también se pueden usar para modificar la celulosa microfibrilar.

35 La celulosa se puede encontrar en la naturaleza en varios niveles jerárquicos de organización y orientación. Las fibras de celulosa comprenden una estructura de pared secundaria en capas dentro de la cual están dispuestas las microfibrillas.

40 Las microfibrillas comprenden múltiples microfibrillas que además comprenden moléculas de celulosa dispuestas en regiones cristalinas y amorfas. Las microfibrillas de celulosa varían en diámetro de 5 a 100 nanómetros para diferentes especies de plantas, y generalmente están en el rango de 25 a 35 nanómetros de diámetro. Las microfibrillas están presentes en paquetes que corren en paralelo dentro de una matriz de hemicelulosas amorfas (específicamente xiloglucanos), polisacáridos pectínicos, ligninas y glucoproteínas ricas en hidroxiprolina (incluye extensina). Las microfibrillas están separadas aproximadamente 3-4 nm con el espacio ocupado por los compuestos de la matriz enumerados anteriormente. La disposición y ubicación específicas de los materiales de la matriz y cómo interactúan con las microfibrillas de celulosa aún no se conocen por completo.

45 La celulosa microfibrilar se prepara normalmente a partir de fibras de celulosa nativas que se han delaminado a pequeños fragmentos con una gran proporción de las microfibrillas de las paredes de fibra sin cubrir.

50 La delaminación se puede llevar a cabo en varios dispositivos adecuados para delaminar las fibras de la celulosa. El requisito previo para el procesamiento de las fibras es que el dispositivo sea capaz o esté controlado de tal manera que las fibrillas se liberen de las paredes de las fibras. Esto se puede lograr frotando las fibras entre sí, las paredes u otras partes del dispositivo en el que tiene lugar la delaminación. Según una realización, la delaminación se lleva a cabo mediante bombeo, mezcla, calor, explosión de vapor, ciclo de presurización-despresurización, molienda por impacto, ultrasonido, explosión de microondas, molienda y combinaciones de los mismos. En cualquiera de las operaciones mecánicas descritas en el presente documento, es importante que se aplique suficiente energía para proporcionar fibras de celulosa microfibrilar. En una realización, las fibras de celulosa microfibrilar se preparan tratando una celulosa nativa en una suspensión acuosa que comprende un oxidante y al menos un metal de transición, y delaminando mecánicamente las fibras de celulosa nativa en fibras de celulosa microfibrilar.

Los métodos para la preparación de fibras de celulosa microfibrilar adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a los descritos en los documentos WO 2004/055268, WO 2007/001229 y WO 2008/076056.

5 Las fibras de celulosa no delaminadas son distintas de las fibras microfibrilares porque la longitud de la fibra de las fibras de celulosa no delaminadas generalmente varía de 0,7 a 2 mm, y su área de superficie específica generalmente es de 0,5 a 1,5 m<sup>2</sup>/g.

10 Como se usa en el presente documento, el término "polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado" se refiere a cualquier polímero de acetato de vinilo, incluyendo los homopolímeros de acetato de vinilo y los copolímeros formados a partir de acetato de vinilo y al menos otro monómero, donde al menos una parte de los grupos acetato están hidrolizados en grupos hidroxilo. Se prefieren los homopolímeros. En el polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente, al menos 90%, lo más preferiblemente al menos 98% de los grupos acetato se hidrolizan en un grupo hidroxilo.

El alcohol polivinílico con un grado de hidrolización de preferiblemente al menos 90, más preferiblemente al menos 98% es un ejemplo de un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado especialmente contemplado para su uso en la presente invención.

15 El polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 5000, más preferiblemente de 25.000, lo más preferiblemente de 75.000 a 500.000, más preferiblemente de 250.000 y lo más preferiblemente de 150.000 Da.

20 Los polímeros aniónicos contemplados para su uso en la presente invención pueden ser de origen sintético o natural, y si son de origen natural, se pueden modificar químicamente. Debe entenderse que para el propósito de la presente invención, el polímero aniónico c) es diferente del b) polímero de acetato de polivinilo al menos parcialmente hidrolizado y del a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y una superficie específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g.

25 Preferiblemente, la densidad de carga del polímero aniónico es de 0,1, más preferiblemente de 0,2, lo más preferiblemente de 1 a 10, más preferiblemente de 8, lo más preferiblemente de 5 meq/g (medido en una solución de polímero acuosa a pH 7 usando un Detector de carga de partículas, Műtek PCD03).

Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del polímero aniónico es de 10<sup>4</sup>, más preferiblemente por encima de 10<sup>5</sup> a 10<sup>8</sup>, más preferiblemente a 10<sup>7</sup> Da.

30 Los ejemplos de polímeros aniónicos contemplados para su uso en la presente invención incluyen polisacáridos aniónicos naturales o modificados, tales como almidón, derivados de celulosa aniónica, nanofibras de celulosa y gomas de polisacárido; y polímeros sintéticos basados en ácido acrílico, tales como poli(ácido acrílico).

Como se usa en el presente documento, las nanofibras de celulosa se refieren a fibrillas de celulosa que tienen una longitud promedio en número de 100 a 500 nm, y normalmente un ancho de 1 a 20 nm, tal como de 2-10 nm. Los métodos para la preparación de nanofibras de celulosa incluyen, entre otros, los descritos en el documento WO2009/069641.

35 Los ejemplos de almidones aniónicos incluyen, pero no se limitan a, almidón oxidado con NaClO y cantidades catalíticas de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo).

Los ejemplos de derivados de celulosa aniónica incluyen carboxialquilcelulosas, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa, carboxipropilcelulosa, sulfoetilcarboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, etc., en los que la celulosa está sustituida con uno o más sustituyentes no iónicos, preferiblemente carboximetilcelulosa.

40 Los ejemplos de gomas de polisacárido aniónico incluyen gomas de polisacárido nativamente aniónicas y gomas de polisacárido nativas no catiónicas que se modifican químicamente para tener una carga neta aniónica.

45 Las gomas de polisacárido contempladas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, agar, ácido algínico, betaglucono, carragenano, goma de chicle, goma de Dammar, goma de Gellan, glucomanano, goma de guar, goma arábiga, goma de ghatti, goma de tragacanto, Goma Karaya, goma de algarrobo, goma de masilla, cáscaras de semillas de psyllium, alginato de sodio, goma de abeto, goma de tara y goma xantana, las gomas de polisacárido se modifican químicamente, si es necesario, para tener una carga neta aniónica.

La goma xantana es una goma de polisacárido aniónico nativa actualmente preferida para su uso en la presente invención.

50 Además de los componentes a), b) y el componente opcional c) mencionados anteriormente, una composición de la presente invención puede comprender uno o más componentes adicionales, tales como, pero sin limitación, d) micro o nanopartículas, preferiblemente micro - o nanopartículas inorgánicas.

Como se usa en el presente documento, una "micropartícula" se refiere a una partícula sólida o amorfa que en al menos una dimensión tiene un tamaño inferior a 100 μm, y que en ninguna dimensión tiene un tamaño superior a 1 mm.

Como se usa en el presente documento, una "nanopartícula" se refiere a una partícula sólida o amorfa que en al menos una dimensión tiene un tamaño menor que 100 nm y que en ninguna dimensión tiene un tamaño mayor que 1 µm. Debe observarse que, en el contexto de la presente invención, las nanopartículas forman un subgrupo de micropartículas.

- 5 Los ejemplos de micro o nanopartículas inorgánicas contempladas para su uso en la presente invención incluyen sílice o partículas a base de silicato, incluidas sílice coloidal o partículas de silicato o agregados de las mismas, arcillas y partículas de carbonato metálico.

Las arcillas de esmectita que se pueden usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, montmorillonita/bentonita, hectorita, beidelita, nontronita, saponita y sus mezclas. Según una realización, la arcilla de esmectita es laponita y/o bentonita.

10 Según una realización, la arcilla de esmectita se puede modificar, p. ej. introduciendo un catión o un grupo catiónico, como un grupo de amonio cuaternario o un metal alcalino, por ejemplo, litio.

Según una realización, la arcilla de esmectita es una arcilla de hectorita sintética modificada con litio. Esta arcilla es p. ej. vendido bajo el nombre de Laponite® de Rockwood o Eka Soft F40 de Eka Chemicals AB. Los ejemplos de tales arcillas y la fabricación de tales arcillas incluyen las descritas en el documento WO 2004/000729. La arcilla de esmectita utilizada según la presente invención puede tener un área superficial específica de 50 a 1500, por ejemplo de 200 a 1200, o de 300 a 1000 m<sup>2</sup>/g.

Los productos adecuados pueden ser, por ejemplo, Bentonita de Süd-Chemie, BASF y Clayton; Bentolita (Bentonita) de Southern Clay Products; e hidrotalcita de AkzoNobel.

- 20 Si está presente, la concentración de micropartículas o nanopartículas inorgánicas preferiblemente en una composición de la invención es preferiblemente inferior al 5% en peso, tal como de 0,1, preferiblemente de 0,3 a 5, preferiblemente 2% en peso basado en el peso seco de la composición total.

Una composición de la presente invención puede comprender componentes adicionales además de los mencionados anteriormente, tales como, pero sin limitación, polímeros no catiónicos, tales como polisacáridos catiónicos.

- 25 En una realización, la composición de la presente invención es una composición fluida, preferiblemente una suspensión. Una composición fluida de la presente invención comprende normalmente de 50, preferiblemente de 60, lo más preferiblemente de 70, a 99,9, preferiblemente a 95% en peso de agua, basado en el peso total de la composición. Una composición fluida de la invención se puede usar, por ejemplo, para formar un recubrimiento en un sustrato, o para procesarse en una película autoportante, como se describirá a continuación.

- 30 En otra realización, la composición de la presente invención es una composición sólida, o no fluida, y típicamente comprende como máximo 50, preferiblemente como máximo 20% en peso de agua, basado en el peso total de la composición.

Como se muestra a continuación en la sección experimental, una capa, preferiblemente una capa esencialmente coherente, tal como una película autoportante, o una capa de recubrimiento sobre un sustrato, formada a partir de una composición de la presente invención, presenta buenas propiedades de barrera y resistencia mecánica.

Una película autoportante de la presente invención se produce normalmente formando una capa de una composición fluida de la presente invención sobre una superficie de soporte, eliminando al menos parte del agua de la composición y eliminando la película autoportante así formada a partir de la superficie de soporte. El agua se puede eliminar de la composición para formar una película autoportante por cualquier medio convencional, como la aplicación de calor, reduciendo la presión de la atmósfera circundante o presionando.

La superficie de soporte puede ser cualquier superficie en la que sea posible formar una capa y eliminar al menos parte del agua para formar una película autoportante, como una superficie plana, un tambor, una correa sin fin, una tela metálica, etc.

45 Una película autoportante de la presente invención se define así en la reivindicación 10 y comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g; b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado; la película comprende del 55 al 65% en peso de a) y del 35 al 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b); y opcionalmente c) al menos un polímero aniónico; y opcionalmente otros componentes.

Los detalles y las concentraciones de los componentes en la película autoportante son como se describieron previamente en relación con la composición de la presente invención.

Como se usa en el presente documento, una "película autoportante" se refiere a un artículo similar a una película, preferiblemente de un material sólido, que no requiere soporte para mantener su integridad estructural.

5 Por lo tanto, una película autoportante de la presente invención tiene normalmente los mismos constituyentes que la composición a partir de la cual se forma. Sin embargo, en una película autoportante de la presente invención, el contenido de agua se reduce significativamente en comparación con una composición fluida de la invención. El contenido de agua se elimina al menos en la medida en que se forma una película autoportante. El agua se puede eliminar esencialmente de la película autoportante, por lo que la cantidad de agua presente en la película corresponde a la cantidad en equilibrio con la atmósfera circundante.

10 El espesor de una película autoportante de la presente invención está limitado, por un lado, por el espesor mínimo requerido para producir una película autoportante y/o el espesor mínimo requerido para obtener las propiedades de barrera deseadas, y por otro lado por el espesor máximo con el que la película se puede manipular y producir fácilmente. Preferiblemente, el espesor de la película autoportante está en el intervalo de 1, más preferiblemente de 5, lo más preferiblemente de 10 a 1000, más preferiblemente a 200, lo más preferiblemente a 100  $\mu\text{m}$ . Se contemplan especialmente espesores de película de 20 a 50  $\mu\text{m}$ .

La película autoportante se puede usar sola como tal o se puede usar como una capa separada en una estructura de múltiples capas.

15 Una estructura multicapa de la invención comprende un sustrato y una capa, preferiblemente una capa coherente o esencialmente coherente, de un material de barrera que comprende a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ ; b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado; y opcionalmente c) al menos un polímero aniónico; y opcionalmente otros componentes, dispuestos en al menos un lado del sustrato.

20 El material de barrera se puede originar a partir de una película autoportante de la presente invención dispuesta sobre el sustrato, o se puede originar al recubrir el sustrato con una capa de una composición fluida de la invención, preferiblemente seguido de la eliminación de al menos parte del agua de la composición fluida, para producir un recubrimiento de barrera sobre el sustrato.

25 En realizaciones, se puede usar un aglutinante, tal como un adhesivo o termoplástico para unir la película autoportante al sustrato.

30 El sustrato sobre el que está dispuesto el material de barrera podría ser cualquier sustrato que pudiera beneficiarse de las propiedades de barrera del material de barrera, es decir, que sea permeable a la entidad (por ejemplo, gas, vapor, humedad, grasa, microorganismos, etc.) contra la cual el material de barrera forma una barrera. Los ejemplos de tales sustratos incluyen, entre otros, láminas y películas de plástico, materiales metálicos o celulósicos, tales como películas plásticas, películas metálicas y hojas de papel o cartón. El papel y el cartón son materiales preferidos para el sustrato.

35 Además del material barrera y el sustrato mencionados anteriormente, un artículo multicapa puede comprender capas adicionales de material diferente dispuestas en al menos un lado del artículo multicapa o entre el material barrera y el sustrato. Los ejemplos de tales capas adicionales incluyen, pero no se limitan a, capas de plástico y materiales metálicos.

40 El espesor del material de barrera en un artículo multicapa de la presente invención está limitado, por un lado, por el espesor mínimo requerido para obtener las propiedades de barrera deseadas, y por otro lado, por el espesor máximo con el que se puede producir la capa. Cuando el material de barrera se origina en una película autoportante como se describió anteriormente, se aplican las restricciones de espesor de dicha película. Cuando el material de barrera se obtiene recubriendo el sustrato con una composición fluida, el espesor del material de barrera es preferiblemente de 1, más preferiblemente de 2, a 20, preferiblemente a 10  $\mu\text{m}$ .

Una película autoportante o una estructura multicapa de la presente invención puede ser útil en muchas aplicaciones, por ejemplo en aplicaciones de envasado donde es ventajoso retener gases, humedad, grasa o microbios en un paquete o evitar que entren gases, humedad, grasa o microbios en el envase.

45 La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplo 1

50 A) Se produjo una película de referencia (1A) a partir de celulosa microfibrilar al 100% (MFC) utilizando una varilla enrollada de alambre, suministrada por BYK-Gardner GmbH, Alemania, con un espesor de película húmeda de 200  $\mu\text{m}$  y un ancho de película de 200 mm. La película se formó sobre una película de polímero y luego se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas. La MFC se preparó a partir de una pulpa de sulfito blanqueada pretratada con Fenton (40 ppm de  $\text{Fe}^{2+}$ , 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 4, 70 °C, 10% de consistencia de pulpa, 1 hora) de pulpa Domsjö pasando la suspensión de fibra del 1% a través de un molino de perlas (Drais PMC 25TEX) (perlas de óxido de circonio, 65% de grado de llenado, velocidad de rotor 1200 revoluciones/minutos y caudal 100 l/h). Las características del MFC fueron las siguientes: longitud de la fibra: 0,08 mm y ancho: 27,2  $\mu\text{m}$  (L&W Fiber Tester), área específica de aproximadamente 4  $\text{m}^2/\text{g}$  (método BET utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2010), estabilidad: 100% (suspensión de pulpa al 0,5%), Valor de retención de agua (WRV): 3,8 (g/g) (ESCANEO: -C 62:00).

## ES 2 792 798 T3

A menos que se indique explícitamente lo contrario, todos los porcentajes en los ejemplos se calculan como % en peso sobre la base del peso seco de las películas.

B) Se preparó una película de referencia (1B) como en A), pero con 80% de MFC y 20% de alcohol polivinílico, PVA 28-99 (Mw: 145,000, DP: 3300) suministrado por Aldrich.

5 C) Se preparó una película (1C) como en A), pero con 60% de MFC y 40% de alcohol polivinílico.

D) Se preparó una película de referencia (1D) como en A), pero con 40% de MFC y 60% de alcohol polivinílico.

E) Se preparó una película de referencia (1E) como en A), pero a partir de alcohol polivinílico al 100%.

10 Después del secado, las películas se eliminaron de la película de polímero, se almacenaron en una sala climática (23 °C y 50% de HR) durante 24 horas y después se analizaron sus propiedades de gramaje, espesor y resistencia (ISO 536: 1995, ISO 534: 1988, ISO 1924-2), contracción, velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR (ASDTM E96-90) y velocidad de transmisión de oxígeno, OTR (ASTM F1307-90).

La contracción se midió comparando el área de película de la película antes y después del secado. Un valor de contracción de 0 indica que no se pudo observar ninguna contracción.

Tabla 1

Propiedad	Unidad	1A (ref.)	1B (ref.)	1C	1D (ref.)	1E (ref.)
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	30	28,5	28,1	32,4	28
Espesor	µm	35	26	28	30	29
Índice de tracción	Nm/g	58.4	60,5	68,0	52,9	38,2
Alargamiento	%	2.5	2,6	2,3	2,3	7,6
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	5.8	7,8	7,1	7,7	2,6
Contracción	%	10	0	0	0	2
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	4.3	n/A	1.,.2	n/A	0,9
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	8.6	0,7	0.,3	0,2	0,4

15 A partir de los resultados en la tabla 1 anterior, se puede concluir que los materiales de película 1A y 1E no son apropiados para usarse debido a su contracción al secarse. Otra observación es también que la película 1E depende de la humedad relativa para tener una forma adecuada. Los materiales de película 1B, 1C y 1D tienen una forma estable y no muestran tendencias de contracción. Estas películas también tienen propiedades de resistencia mucho más altas que 1A y especialmente 1E. El mejor material de película en general cuando se trata de propiedades de resistencia es 1C.

### Ejemplo 2

25 A) Se preparó una película (2A) como la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 39,9% de alcohol polivinílico y 0,1% de grado alimenticio de goma xantana con una densidad de carga de 1,25 meq/g (Detector de carga de partículas, Mútek PCD 03) de Vendico Chemical AB (basado en el peso total de la película).

B) Se preparó una película (2B) como la película 2A pero con 60% de MFC, 39,75% de alcohol polivinílico y 0,25% de goma xantana.

C) Se preparó una película (2C) como la película 2A, pero con 60% de MFC, 39,5% de alcohol polivinílico y 0,5% de goma xantana.

30 D) Se preparó una película (2D) como la película 2A, pero con 60% de MFC, 39,25% de alcohol polivinílico y 0,75% de goma xantana.

E) Se preparó una película (2E) como la película 2A pero con 60% de MFC, 39% de alcohol polivinílico y 1% de goma xantana.

## ES 2 792 798 T3

F) Se preparó una película (2F) como la película 2A pero con 60% de MFC, 38,5% de alcohol polivinílico y 1,5% de goma xantana.

G) Se preparó una película (2G) como la película 2A, pero con 60% de MFC, 38% de alcohol polivinílico y 2% de goma xantana.

5 H) Se preparó una película (2H) como la película 2A pero con 60% de MFC, 37% de alcohol polivinílico y 3% de goma xantana.

I) Se preparó una película (2I) como la película 2A pero con 60% de MFC, 35% de alcohol polivinílico y 5% de goma xantana.

J) Se preparó una película (2J) como la película 1C en el Ejemplo 1.

10 El análisis de las películas se realizó como se describe en el Ejemplo 1

Tabla 2

Propiedad	Unidad	2A	2B	2C	2D	2E
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	29,1	28,9	30,6	29,2	29,2
Espesor	μm	32	30	30	30	30
Índice de tracción	Nm/g	71,6	70,0	69,1	93,4	78,9
Alargamiento	%	2,4	2,4	2,3	2,5	3,1
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	8,7	8,4	8,5	11,2	8,8
Contracción	%	0	0	0	0	0
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/a	n/a	n/a	n/a	1,3
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	n/a	n/a	0,3	n/a	0,2

Propiedad	Unidad	2F	2G	2H	2I	2J
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	29,3	29,0	29,2	30,2	28,1
Espesor	μm	29	28	30	30	28
Índice de tracción	Nm/g	69,5	69,1	64,0	63,7	68,0
Alargamiento	%	2,6	2,1	1,4	1,6	2,3
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	8,0	8,5	8,5	8,2	7,1
Contracción	%	0	0	0	0	0
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/a	n/a	n/a	n/a	1,2

OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	n/a	n/a	0,2	n/a	0,3
-----	---	-----	-----	-----	-----	-----

15 A partir de los resultados de la tabla 2 anterior, se puede concluir que la adición de goma xantana puede mejorar la resistencia a la tracción y la rigidez.

### Ejemplo 3

A) Se preparó una película (3A) como en la película 2E en el Ejemplo 2, pero intercambiando la goma xantana por CMC al 1%, Gambrosa PA 247 con una densidad de carga de 2,2 meq/g de AkzoNobel.

20 B) Se preparó una película (3B) como en la película 2E en el Ejemplo 2, pero intercambiando la goma xantana por almidón aniónico al 1%, Glucapol 2030 con una densidad de carga de 1,4 meq/g de Lyckebey Stärkelse.

C) Se preparó una película (3C) como en la película 2E en el Ejemplo 2, pero intercambiando la goma xantana por ácido poliacrílico al 1% (Mw: 100.000) con una densidad de carga de 3,2 meq/g suministrada por Aldrich.

## ES 2 792 798 T3

D) Se preparó una película (3D) como en la película 2E en el Ejemplo 2, pero intercambiando la goma xantana por Eka NP 442 al 1% con una densidad de carga de 1,0 meq/g de Eka Chemicals AB.

E) Se preparó una película (3E) como en la película 2E en el Ejemplo 2, pero intercambiando la goma xantana por Eka BSC 20 al 1% con una densidad de carga de 0,7 meq/g de Eka Chemicals AB.

5 F) Se preparó una película (3F) como en la película 2E pero intercambiando la goma xantana por goma de guar al 1%, MEYPRO GUAR CSAAM-20, disponible de Danisco.

G) Se preparó una película (3G) como la película 1C en el Ejemplo 1

El análisis de las películas se realizó como se describe en el Ejemplo 1

Tabla 3

Propiedad	Unidad	3A	3B	3C	3D
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	34,6	34,0	33,1	33,1
Espesor	gm	37	37	37	37
Índice de tracción	Nm/g	69,6	70,5	69,5	66,3
Alargamiento	%	2,2	2,4	2,1	1,6
Tensile	kNm/g	8,4	8,3	8,4	8,3
stiffness index					
Contracción	%	0	0	0	0
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/a	n/a	n/a	n/a
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	1,5	1,3	0,3	0,3

10

Propiedad	Unidad	3E	3F	3G
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	32,2	29,7	28,1
Espesor	µm	36,8	30	28
Índice de tracción	Nm/g	70,8	27,6	68,0
Alargamiento	%	2	1,4	2,3
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	8,7	3,6	7,1
Contracción	%	0	0	0
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/a	n/a	1,2
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	0,3	n/a	0,3

A partir de los resultados de la tabla 3 anterior, se puede concluir que los materiales de película en los que se usan diferentes tipos de polímeros/productos aniónicos como aditivos tienen propiedades de resistencia bastante iguales.

### Ejemplo 4

15 A) Se preparó una película (4A) como la película 1A en el Ejemplo 1 pero con 60% de MFC, 39,5% de alcohol polivinílico y 0,5% de Nano-fibras con una densidad de carga de 0,8 meq/g preparada por oxidación de fibras de bambú mediada por TEMPO.

B) Se preparó una película (4B) como la película 1A en el Ejemplo 1 pero con 60% de MFC, 39% de alcohol polivinílico y 1% de Nano-fibras.

20 C) Se preparó una película (4C) como la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 38,5% de alcohol polivinílico y 1,5% de Nano-fibras.

D) Se preparó una película (4E) como en la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 38% de alcohol polivinílico y 2% de Nano-fibras.

## ES 2 792 798 T3

E) Se preparó una película (4E) como en la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 37,5% de alcohol polivinílico y 2,5% de Nano-fibras.

F) Se preparó una película (4F) como la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 37% de alcohol polivinílico y 3% de Nano-fibras.

5 G) Se preparó una película (4G) como la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 36% de alcohol polivinílico y 4% de Nano-fibras.

H) Se preparó una película (4H) como la película 1A en el Ejemplo 1, pero con 60% de MFC, 35% de alcohol polivinílico y 5% de Nano-fibras.

I) Se preparó una película (4I) como película 1C en el Ejemplo 1

10 El análisis de las películas se realizó como se describe en el Ejemplo 1

Tabla 4

Propiedad	Unidad	4A	4B	4C	4D	4E
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	29,7	28,8	30,8	28,9	28,1
Espesor	pm	30	29	29	30	29
Índice de tracción	Nm/g	66,2	71,2	68,4	68,4	68,8
Alargamiento	%	2,4	2,3	2,0	2,0	1,9
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	8,2	8,6	8,6	8,7	8,8
Contracción	%	0	0	0	0	0
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	n/a	0,2	n/a	n/a	n/a

Propiedad	Unidad	4F	4G	4H	4I
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	28,3	25,5	27,1	28,1
Espesor	pm	29	29	30	28
Índice de tracción	Nm/g	67,4	62,7	63,3	68,0
Alargamiento	%	2,1	1,8	1,7	2,3
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	8,7	8,0	8,2	7,1
Contracción	%	0	0	0	0

WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/a	n/a	n/a	1,2
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 24h atm	0,02	n/a	n/a	0,3

## ES 2 792 798 T3

A partir de los resultados en la tabla 4 anterior, se puede concluir que todos los materiales de película son iguales en propiedades de resistencia, pero el material 4F es significativamente mejor que los otros materiales cuando se trata de OTR.

### Ejemplo 5

- 5 A) Se preparó una película (5A) como la película 1A en el Ejemplo 1, pero a partir de 58% de MFC, 40% de alcohol polivinílico, 1% de goma xantana y 1% de la formulación de 1:1 (p/p) RDS-Laponita (de Rockwood)/Eka NP 320 (de Eka Chemicals).
- B) Se preparó una película (5B) como la película 5A pero a partir de 58% de MFC, 40% de alcohol polivinílico, 1% de goma xantana y 1% de la formulación de 1:1 (p/p) RDS-Laponit/Eka NP 2180.
- 10 C) Se preparó una película (5C) como la película 5A, pero a partir de 58% de MFC, 40% de alcohol polivinílico, 1% de goma xantana y 1% de Eka NP 2180.
- D) Se preparó una película (5D) como la película 5A pero a partir de 58% de MFC, 40% de alcohol polivinílico, 1% de goma xantana y 1% de RDS-Laponita.
- E) Se preparó una película (41) como la película 1C en el Ejemplo 1.
- 15 El análisis de las películas se realizó como se describe en el Ejemplo 1.

Tabla 5

Propiedad	Unidad	5A	5B	5C	5D	5E
Gramaje	g/m <sup>2</sup>	30	30	30	30	28,1
Espesor	µm	35	30	30	30	28
Índice de tracción	Nm/g	91,5	70,8	60,5	58,9	68,0
Alargamiento	%	4,2	2,2	1,8	2,1	2,3
Índice de rigidez a la tracción	kNm/g	9,8	8,1	7,3	7,6	7,1
Contracción	%	0	0	0	0	0
WVTR	g/m <sup>2</sup> 24h	n/A	n/A	n/A	n/A	1,2
OTR	cm <sup>3</sup> /metro <sup>2</sup> 24h atm	n/A	0,1	0,1	n/A	0,3

- 20 A partir de los resultados en la tabla 5 anterior, se puede concluir que el material de película 5A es significativamente mejor que los otros materiales de película con respecto a las propiedades de resistencia. Las películas 5B, 5C y 5E muestran excelentes propiedades OTR.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende
  - a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/gy que comprende fibras de celulosa microfibrilar; y
  - b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado,comprendiendo la composición del 55 al 65% en peso de a) y del 35 al 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b) en la composición.
2. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además: c) al menos un polímero aniónico.
- 10 3. Una composición según una cualquiera de las almejas anteriores, que comprende además d) nanopartículas o micropartículas.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende menos del 5% en peso de aglutinantes hidrófobos en función del peso seco de la composición.
- 15 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado tiene un grado de hidrolización de al menos 90%.
6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado es un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrolización de al menos 90%.
- 20 7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 50 a 99,9% en peso de agua, basada en el peso total de la composición.
8. Un método para producir una película autoportante, que comprende formar una película a partir de una composición que comprende
  - a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g, y que comprende celulosa microfibrilar; y
  - b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizadoen una superficie de soporte, la composición comprende del 55 al 65% en peso de a) y del 35 al 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b) en la composición; eliminando al menos parte del agua de dicha composición; eliminar la película autoportante así formada de dicha superficie de soporte.
- 25 9. Un método según la reivindicación 10, en el que la película autoportante así formada comprende como máximo 50, preferiblemente como máximo 20% en peso de agua.
- 30 10. Una película autoportante que comprende
  - a) fibras de celulosa que tienen una longitud promedio numérica de 0,001 a 0,2 mm y un área superficial específica de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g, y que comprende fibras de celulosa microfibrilar; y
  - b) un polímero de acetato de vinilo al menos parcialmente hidrolizado;la película comprende del 55 al 65% en peso de a) y del 35 al 45% en peso de b) basado en el peso seco de a) y b).
- 35 11. Una película autoportante según la reivindicación 10, formada a partir de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
12. Una película autoportante según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, que tiene un espesor de 1 a 1000 μm, preferiblemente de 10 a 100 μm.
- 40 13. Una película autoportante según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende como máximo 50, preferiblemente como máximo 20% en peso de agua.
14. Un artículo multicapa que comprende un sustrato y una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una película autoportante según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 dispuesta en al menos una superficie de dicho sustrato.
- 45 15. Un método para la producción de un artículo de varias capas, que comprende las etapas de:

proporcionar un sustrato;

proporcionar una película autoportante según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13; y  
disponer dicha película autoportante sobre dicho sustrato.

16. Un método según la reivindicación 15, en el que dicho sustrato es una hoja de papel o cartón.

5 17. Un método para la producción de un artículo de varias capas, que comprende las etapas de:

proporcionar un sustrato;

proporcionar una composición según la reivindicación 7, y

aplicar una capa de dicha composición en al menos un lado de dicho sustrato.

10 18. Un método de la reivindicación 17, que comprende además eliminar al menos parte del agua de dicha composición aplicada a dicho sustrato de modo que dicha capa comprende a continuación como máximo 50, tal como como máximo 20% en peso de agua.

19. Un método según la reivindicación 18, en el que dicha capa que comprende como máximo 50, tal como como máximo 20% en peso de agua, tiene un espesor de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10  $\mu$  m.

15 20. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que dicho sustrato es una hoja de papel o cartón.

21. El uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una película autoportante según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 para proporcionar una barrera a un sustrato permeable.

22. El uso según la reivindicación 21, en el que dicho sustrato permeable es una hoja de papel o cartón.