

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 590**

51 Int. Cl.:

C08G 61/08 (2006.01)

C09D 123/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11749164 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2611850**

54 Título: **Recubrimiento de barrera de copolímeros de cicloolefina**

30 Prioridad:

03.09.2010 EP 10175186

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

10.10.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, KEVIN;
PIETSCH, INES;
SEYFFER, HERMANN;
WEISS, AXEL y
VAN DER NET, ANTJE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 505 590 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

Recubrimiento de barrera de copolímeros de cicloolefina

5 La invención se refiere a recubrimientos de barrera de sustratos soporte y a su preparación, aplicándose sobre un sustrato soporte una capa de polímero que está formada por un copolímero que se puede preparar mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de (a) monómeros olefínicos seleccionados de monómeros olefínicos monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros olefínicos bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y (b) monómeros olefínicos policíclicos con al menos dos enlaces dobles C-C.

10 En el envasado o conservación de productos sensibles es importante que los materiales usados para los envases y recipientes posean propiedades barrera lo más buenas posible. De este modo se deben proteger bien los productos envasados frente a influencias externas como, por ejemplo, gases, de forma particular oxígeno o dióxido de carbono, o humedad ambiental o se debe evita que componentes de los productos envasados no alcancen el exterior, por ejemplo, aromas, humedad o sustancias grasas u oleosas.

15 De este modo, por ejemplo, en el envasado de productos sensibles a la oxidación o sensibles al oxígeno es importante que los materiales de envasado usados posean propiedades barrera frente al oxígeno, es decir, que presenten una transmisión lo más baja posible o bien una permeabilidad lo más baja posible para oxígeno.

20 Debido a que las láminas de polímero usadas como materiales para envases, por ejemplo, de poliolefinas como polietileno o polipropileno orientado o de poliésteres como, por ejemplo, de poli(tereftalato de etileno) muestran por lo general en forma pura no recubierta una permeabilidad relativamente alta para oxígeno, se requiere que aumenten las propiedades de barrera al oxígeno de los materiales para envase, por ejemplo, mediante recubrimientos con polímeros especiales adecuados. A este respecto se usan preferiblemente polímeros con una hidrofilia alta como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) o poli(ácidos acrílicos). Estos polímeros muestran una barrera al oxígeno muy buena en condiciones secas, pero en condiciones húmedas, es decir con humedades ambientales de aproximadamente 85% se observa un empeoramiento drástico de la barrera. Adicionalmente hay recubrimientos de barrera que no son suficientemente flexibles. En el doblado o plegado puede conducir en la zona de plegados a un daño de la película barrera y con ello a efectos barrera insuficientes.

30 En el envasado de productos que contienen aceite o grasa es importante que los materiales para envase usados presenten una alta resistencia a la penetración frente a grasas y aceites o buenas propiedades barrera frente a grasas. Se conocen distintos procedimientos que son adecuados para dotar a los materiales para envases, de forma particular basados en papel o cartón, de una resistencia a la penetración frente a grasas y aceites. A tal fin se pueden impregnar o recubrir los materiales, por ejemplo, con soluciones o dispersiones acuosas de polímeros nativos o sintéticos, parafinas, ceras o hidrocarburos fluorados. A este respecto se trata, por ejemplo, de soluciones de almidón y derivados de almidón, galactomananos, carboximetilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos) o soluciones de otros polímeros sintéticos, por ejemplo, poli(acrilamidas aniónicas). Un papel preparado según un procedimiento de este tipo dispone solo de una densidad de grasa baja. Se conocen también procedimientos según los cuales se impregna o se recubre el papel dentro o fuera de la máquina de papel con dispersiones acuosas de polímeros, parafinas o ceras. Se conocen adicionalmente procedimientos según los cuales con masas fundidas de polímeros, masas fundidas calientes, ceras o parafinas se dotan papeles por medio de recubrimiento por extrusión con elevadas resistencias a la penetración frente a grasas y aceites. Frecuentemente los recubrimientos de barrera frente a grasa no son suficientemente flexibles con películas basadas en polímero. Se puede llegar con el doblado o plegado en la zona de pliegues, por ejemplo, bordes o esquinas de plegados o cartones a un daño de la película barrera y con ello efectos de barrera frente a grasa insuficientes.

45 Para dotar las láminas de polímero u otros materiales preparados de polímeros orgánicos con la flexibilidad deseada, estos materiales contienen frecuentemente los denominados plastificantes. Plastificantes son determinadas sustancias orgánicas indiferentes, líquidas o sólidas, con presión de vapor baja, sobre todo aquellas de naturaleza tipo éster, que se generan sin reacción química, preferiblemente por su capacidad de disolución y de hinchamiento, pero también en determinadas circunstancias sin una sustancia macropolimérica de este tipo en interacción física y pueden formar un sistema homogéneo con este. Los plastificantes facilitan a los productos o revestimientos producidos con ellos determinadas propiedades físicas pretendidas como, por ejemplo, temperatura de congelación reducida, mayor maleabilidad, mejores propiedades elásticas o menor dureza. Estos pertenecen a los aditivos de plásticos. Estos se incorporan en un material para mejorar su procesabilidad, flexibilidad y capacidad de estiramiento como, por ejemplo, en PVC blando. Plastificantes típicos conocidos son, por ejemplo, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido trimelítico con (sobre todo) alcoholes C₆ a C₁₁ lineales o diésteres de ácido dicarboxílico. Una propiedad especial de plastificantes, frecuentemente no deseada, que se da en el uso de plásticos blandos, es su capacidad de migración, que se da por procesos de difusión, presión de vapor y convección, y se pone de manifiesto sobre todo en el contacto del plástico con otras sustancias líquidas o sólidas. El plastificante penetra a este respecto en la otra sustancia (la mayoría de las veces se trata de otros plásticos poliméricos). Este se descompone, corroe o aparecen fenómenos de hinchamiento y finalmente incluso se da un pegado en la superficie de la sustancia de contacto. Con la temperatura aumenta la velocidad de migración rápidamente. En aplicaciones de adhesivo una migración de plastificantes en la capa de adhesivo puede conducir a una reducción no deseada de la

fuerza adhesiva, de forma particular con temperaturas altas. La migración de plastificante juega un papel también para la inocuidad fisiológica de envases. Por tanto es deseable contrarrestar la migración de plastificante de un material que contiene plastificante en su superficie o bien en capas que la limitan y materiales mediante una barrera frente a plastificante.

5 Se describen polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo en el documento EP 1847558 A1 o en la solicitud de patente de Estados Unidos 61/257063. Mediante la polimerización por metátesis con apertura de anillo los homopolímeros generados a partir de cicloolefinas o de ciclopentadieno son frecuentemente materiales frágiles, duroplásticos o que no forman película, que no son adecuados para la formación de recubrimientos flexibles o presentan malas propiedades de barrera o la temperatura de transición vítrea no es ajustable al valor deseado.

10 El documento EP 1914265 A1 da a conocer una estructura multicapa que comprende también una capa barrera. Esta se compone por ejemplo de polímeros olefínicos y termoplásticos así como de polímeros que disponen de la propiedad de permeabilidad al oxígeno (véase el párrafo [0069]). Ejemplos de polímeros que se pueden usar para la capa barrera se indican en los párrafos [0070] a [0074]. El documento D1 indica en la descripción de una capa de absorción de oxígeno el uso de polidiciclopentadieno (véase el párrafo [0027]) y policicloocteno (véase el párrafo [0048]).

Fue objetivo de la presente invención proporcionar otros recubrimientos de barrera que posibilitaran la producción de envases o recipientes con buenas propiedades de barrera, por ejemplo, envases para alimentos. Los recubrimientos de barrera deben ser a este respecto resistentes a la temperatura, flexibles y de bloque sólido y no contener en la medida de lo posible sustancias perjudiciales para la salud o el medio ambiente como, por ejemplo, compuestos de fluorocarburo. Además los recubrimientos deben poseer en la medida de lo posible efectos barrera frente a varios

20 influjos externos, por ejemplo, barrera frente a aroma, barrera frente a vapor de agua, barrera frente a gas (de forma particular barrera frente a oxígeno o barrera frente a CO₂), barrera frente a grasa y/o barrera frente a plastificante.

Es objeto de la invención un recubrimiento de barrera, en el que sobre un sustrato soporte, seleccionado de láminas de polímero, papel y cartón, está aplicada al menos una capa de polímero de un espesor de al menos 1 µm y la

25 capa de polímero está formada por al menos un copolímero que se puede producir mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de

a) al menos un monómero olefínico seleccionado del grupo constituido por monómeros olefínicos monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros olefínicos bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y

b) al menos un monómero olefínico policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C;

30 y la relación molar de monómeros olefínicos a) a monómeros olefínicos policíclicos b) es de 80:20 a 15:85.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la generación o refuerzo de un efecto barrera sobre un sustrato soporte, seleccionado de láminas de polímero, papel y cartón, en el que se aplica sobre el sustrato soporte al menos uno de los copolímeros citados previamente y descritos de forma más detallada a continuación con un espesor de capa de al menos 1 µm.

35 Es objeto de la invención también el uso de los copolímeros citados previamente y descritos de forma más detallada a continuación para generar o reforzar un efecto barrera sobre un sustrato soporte seleccionado de láminas de polímero, papel y cartón.

El sustrato soporte recubierto con el polímero de acuerdo con la invención presenta al menos una propiedad barrera, por ejemplo, barrera frente a grasa, barrera frente a oxígeno, barrera frente a vapor de agua, barrera frente a

40 plastificante, barrera frente a aromas, o barrera frente a CO₂, generándose o reforzándose la propiedad barrera mediante el recubrimiento de acuerdo con la invención. La expresión propiedad de barrera significa una transmisión o permeabilidad reducida respecto a un sustrato soporte no recubierto en lo que respecta a determinadas sustancias. Propiedades de barrera frente a oxígeno se pueden medir, por ejemplo, con el ensayo de permeabilidad descrito en los ejemplos. Preferiblemente la velocidad de transmisión de oxígeno para láminas de polímero

45 recubiertas de acuerdo con la invención es menor del 20%, de forma particular menor del 10% o menor del 5%, por ejemplo, entre 0,1% y 3% del valor de la lámina de polímero no recubierta (medida a 23° C y 85% de humedad ambiental relativa).

Se pueden medir propiedades barrera frente a grasa, por ejemplo, con el ensayo de penetración descrito en los ejemplos. la expresión "propiedad de barrera frente a grasa" significa una resistencia mayor de una superficie de

50 sustrato frente a sustrato no recubierto respecto a la penetración de grasas, aceites y sustancias hidrófobas de tipo graso, oleaginoso. El término "barrera frente a plastificante" significa una resistencia alta de una superficie de sustrato frente al sustrato no recubierto respecto a la penetración de plastificantes.

Los copolímeros usados de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo. Por una reacción de metátesis se entiende en general una reacción química entre dos

55 compuestos en la que se intercambia un grupo entre ambos reactantes. Si se trata a este respecto de una reacción de metátesis orgánica, se intercambian formalmente los sustituyentes en un enlace doble. Es de especial

- importancia sin embargo la reacción de metátesis con apertura de anillo catalizada por complejo metálico de compuestos de cicloolefina orgánicos ("polimerización por metátesis con apertura de anillo" de forma abreviada ROMP), con la que se obtienen las poliolefinas poliméricas. Como complejos de metal catalíticos se usan de forma particular complejos de carbeno metálico de estructura general $\text{Met} = \text{CR}_2$, en donde R significa un resto orgánico.
- 5 Debido a la alta sensibilidad a la hidrólisis de los complejos de carbeno metálicos se pueden llevar a cabo las reacciones de metátesis en disolventes orgánicos anhidros o las olefinas propiamente (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 2008234451, EP-A 0824125). Para evitar etapas de purificación costosas para la separación de grandes cantidades de disolvente u olefinas que no hayan reaccionado se puede llevar a cabo la reacción de metátesis de olefinas también en medio acuoso (documento DE 19859191; solicitud de patente de US 61/257063).
- 10 Los copolímeros usados de acuerdo con la invención se forman a partir de
- a) al menos un monómero olefínico seleccionado del grupo constituido por monómeros olefínicos monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros olefínicos bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
- b) al menos un monómero olefínico policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C;
- 15 La relación molar de monómeros olefínicos a) a monómeros olefínicos policíclicos b) es de 80:20 a 15:85, preferiblemente de 65:35 a 20:80.
- Los monómeros olefínicos a) presentan preferiblemente una tensión de anillo de al menos 2 kcal/mol. Los monómeros olefínicos policíclicos b) presentan preferiblemente una tensión de anillo de al menos 15 kcal/mol, referido al anillo con la mayor tensión.
- 20 Son monómeros olefínicos a), por ejemplo, ciclobuteno, ciclopenteno, 2-metilciclopent-1-eno, 3-metilciclopent-1-eno, 4-metilciclopent-1-eno, 3-butilciclopent-1-eno, ciclohexeno, 2-metilciclohex-1-eno, 3-metilciclohex-1-eno, 4-metilciclohex-1-eno, 1,4-dimetilciclohex-1-eno, 3,3,5-trimetilciclohex-1-eno, ciclohepteno, 1,2-dimetilciclohept-1-eno, cis-cicloocteno, trans-cicloocteno, 2-metilciclooct-1-eno, 3-metilciclooct-1-eno, 4-metilciclooct-1-eno, 5-metilciclooct-1-eno, ciclononeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, ciclooctadieno, ciclopentadieno, ciclohexadieno y norborneno, prefiriéndose olefinas monocíclicas con un enlace doble C-C, de forma particular son especialmente preferidos cis-cicloocteno.
- 25 Monómeros olefínicos policíclicos b) preferidos son dienos bicíclicos, por ejemplo, norbornadieno, dicitopentadieno (3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-metano-indeno), biciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno, biciclo[3.3.0]octa-2,6-dieno y oligómeros de ciclopentadieno, como por ejemplo, triciclopentadieno. Se prefiere especialmente dicitopentadieno.
- 30 En una forma de realización preferida el copolímero se forma mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y dicitopentadieno.
- La preparación de copolímeros usados de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente en medio acuoso. A este respecto puede realizarse la reacción de metátesis con apertura de anillo de modo que se dispongan el agua y el dispersante en un recipiente de polimerización, se disuelva un complejo de carbeno organometálico usado como catalizador en cicloolefina, se incorpore la solución de cicloolefina/complejo metálico en la solución de dispersante acuosa, se transforme a este respecto la macroemulsión de cicloolefina/complejo metálico formada en una miniemulsión de cicloolefina/complejo metálico y esta se haga reaccionar a temperatura ambiente dando una dispersión de poliolefina acuosa. Preferiblemente se realiza la reacción de metátesis con apertura de anillo de modo que se dispongan al menos una cantidad parcial del agua, al menos una cantidad parcial del dispersante, al menos una cantidad parcial de monómeros en forma de una macroemulsión de monómero acuosa con un diámetro de gota medio $\geq 2 \mu\text{m}$, después con aporte de energía se transforma la macroemulsión de monómeros en una miniemulsión de monómeros con un diámetro de gota medio $\leq 1500 \text{ nm}$, y después se añaden a la miniemulsión de monómeros obtenida a temperatura de polimerización la cantidad residual que queda dado el caso de agua, la cantidad residual que queda dado el caso de dispersante, la cantidad residual que queda dado el caso de monómeros y la cantidad total de un complejo de carbeno organometálico usado como catalizador.
- 35 40 45
- 45 Como catalizadores de metátesis se pueden usar complejos de carbeno organometálicos. Son metales, por ejemplo, metales de transición de los grupos VIb, VIIb, y VIIIb, preferiblemente molibdeno, wolframio, osmio, renio o rutenio, de los que se prefieren osmio y rutenio. Se usa con especial preferencia complejos de rutenio-alquilideno. Tales catalizadores de metátesis se conocen del estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en R.H. Grubbs (Ed.) "Handbook of Metathesis", 2003, Wiley-VCH, Weinheim, documentos WO 93/20111, WO 96/04289, WO 97/03096, WO 97/06185, J. Am. Soc. 1996, S. 784-790 y en Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251, páginas 726-764.
- 50 La concentración de los copolímeros en las soluciones o dispersiones acuosas usadas para el recubrimiento es preferiblemente al menos 1% en peso, de forma particular al menos 5% en peso y hasta 50 o hasta 60% en peso. En la mayor parte de los casos se encuentra el contenido de copolímeros en la dispersión acuosa en 1 a 50% en peso o en 10 a 45% en peso, de forma particular en 15 a 40% en peso.
- 55 Dispersiones acuosas preferidas de copolímeros presentan a valores de pH de 4 y a una temperatura de 20° C una viscosidad de 10 a 150000 mPas, o de 200 a 5000 mPas (medida con un viscosímetro de Brookfield a 20° C, 20

UpM, husillo 4). El tamaño de partícula medio de las partículas de copolímero dispersadas en la dispersión acuosa es, por ejemplo, de 0,02 a 100 μm , preferiblemente de 0,05 a 10 μm . Este se puede determinar, por ejemplo, con ayuda del microscopio óptico, del microscopio de dispersión de luz o del microscopio electrónico de criofractura.

5 De acuerdo con la invención se recubren los sustratos soporte con una solución o dispersión acuosa de al menos uno de los copolímeros anteriormente descritos. Sustratos adecuados son de forma particular papel, cartón y láminas de polímero. Las soluciones o dispersiones usadas para el recubrimiento pueden contener otros aditivos o coadyuvantes, por ejemplo, espesantes para la regulación de la reología, coadyuvantes de humectación o aglutinantes.

10 El uso se puede llevar a cabo, por ejemplo, en máquinas de recubrimiento aplicando sobre papel, cartón o sobre una lámina soporte de un plástico la composición de recubrimiento. En tanto se usen materiales en forma de banda se aplica la dispersión de polímero normalmente desde una cuba mediante un rodillo de aplicación y con ayuda de un cepillo de aire.

15 Otras posibilidades de aplicar el recubrimiento son, por ejemplo, con ayuda del procedimiento de grabación inverso, con procedimientos de pulverización o con una rasqueta de rodillo o con otros procedimientos de recubrimiento conocidos por el especialista en la técnica. El sustrato soporte se recubre a este respecto por al menos una cara, es decir puede estar recubierto por una cara o por las dos.

20 Para mejorar aún más la adherencia sobre una lámina se puede someter la lámina soporte previamente a un tratamiento corona. Las cantidades aplicadas sobre los materiales planos son, por ejemplo, preferiblemente de 1 a 10 g (polímero, sólido) por m^2 , preferiblemente de 2 a 7 g/m^2 en láminas, o bien preferiblemente de 10 a 30 g/m^2 en papel o cartón. Tras la aplicación de las composiciones de recubrimiento sobre los sustratos soporte se evapora el disolvente. A tal efecto se puede conducir, por ejemplo, en procesamiento continuo el material por un canal de secado, que puede estar equipado con un dispositivo de irradiación infrarrojo. Luego se conduce el material recubierto y seco por un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El espesor del recubrimiento seco es de al menos 1 μm preferiblemente de 1 a 50 μm , con especial preferencia de 2 a 30 μm .

25 Los sustratos recubiertos de acuerdo con la invención muestran un efecto barrera sobresaliente frente a oxígeno y vapor de agua en el caso de láminas de polímero y un efecto barrera sobresaliente frente a grasas y aceites en el caso de papel o cartón. Los sustratos recubiertos se pueden usar como tales como materiales para envases. Los recubrimientos presentan muy buenas propiedades mecánicas y muestran, por ejemplo, buen comportamiento de antiadherencia y esencialmente no muestran formación de fisura alguna.

30 Para obtener propiedades de superficie o de recubrimiento especiales de láminas y de materiales para envases, por ejemplo una buena imprimibilidad, también mejor comportamiento de sellado, barrera o antiadherencia, buena resistencia al agua, puede ser ventajoso sobrerrecubrir los sustratos recubiertos con capas de cubierta, se dotan estas adicionalmente con estas propiedades deseadas o se someten los recubrimientos barrera a un tratamiento corona. Los sustratos pre-recubiertos de acuerdo con la invención muestran una buena sobrerrecubribilidad. Se puede sobrerrecubrir de nuevo según un procedimiento anteriormente indicado o en un proceso continuo sin enrollamiento o desenrollamiento intermedio, por ejemplo, se recubren simultáneamente varias veces la lámina o el papel, por ejemplo, con uso de un recubridor de cortina. La capa barrera de acuerdo con la invención se encuentra de este modo en el interior del sistema, se determinan luego las propiedades de superficie de la capa de cubierta. La capa de cubierta presenta una buena adherencia respecto a la capa barrera.

40 Según el procedimiento descrito se puede producir de forma más sencilla recubrimientos de barrera, por ejemplo, sobre láminas de polipropileno o polietileno orientado, pudiendo producirse el polietileno tanto por procedimientos de polimerización a alta presión como también según procedimientos a baja presión de etileno.

45 Otras láminas soporte adecuadas son, por ejemplo, láminas de poliéster, como poli(tereftalato de etileno), láminas de poliamida, poliestireno y poli(cloruro de vinilo). En una forma de realización se trata el material soporte de láminas biológicamente degradables, por ejemplo, de copoliésteres alifáticos-aromáticos biológicamente degradables y/o poli(ácido láctico), por ejemplo, láminas de E-coflex® o Ecovio®. Copoliésteres adecuados están, por ejemplo, formados por alcanodiolos, de forma particular alcanos C_2 a C_8 -dioles como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, de ácidos dicarboxílicos alifáticos, de forma particular, ácidos dicarboxílicos C_2 a C_8 como, por ejemplo, ácido adípico y de ácidos dicarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido tereftálico. Como materiales soporte son adecuados además papeles y cartón. Son materiales soporte especialmente preferidos de papel o cartón de forma particular para una producción de plegadas recubiertas.

50 El espesor de las láminas soporte se encuentra por lo general en el intervalo de 10 a 200 μm , en láminas de poliamida preferiblemente en 30 a 50 μm , en láminas de poli(tereftalato de etileno) preferiblemente en 10 a 40 μm , en láminas de poli(cloruro de vinilo) (de forma particular de PVC blando) preferiblemente en aproximadamente 10 a 100 μm y en láminas de poliestireno preferiblemente en aproximadamente 30-75 μm .

55 En una forma de realización de la invención se usan los copolímeros de acuerdo con la invención para dotar a los materiales soporte de una barrera frente a plastificante. Para el uso como barrera frente a plastificante se aplican los

copolímeros de uso de acuerdo con la invención sobre la superficie de un sustrato que contiene al menos un plastificante. Plastificantes son determinadas sustancias orgánicas indiferentes, líquidas o sólidas, con presión de vapor baja, sobre todo aquellas de naturaleza éster, que se dan sin reacción química, preferiblemente por su capacidad de disolución e hinchamiento, con sustancias macropoliméricas en interacción física y pueden formar con estas un sistema homogéneo. Los plastificantes otorgan a los productos o revestimientos preparados con ellos determinadas propiedades físicas pretendidas como, por ejemplo, baja temperatura de congelación, mayor capacidad de maleabilidad, mejores propiedades elásticas o menor dureza. Estos pertenecen a los aditivos de plásticos. Estos se aplican a un material para mejorar su procesabilidad, flexibilidad y capacidad de estiramiento como, por ejemplo, en PVC blando.

Son plastificantes preferidos, por ejemplo, ésteres de ácido ftálico (por ejemplo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisododecilo; ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dicitclohexilo; ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, éster mixtos de ftalato de bencilbutilo, ftalato de butiloctilo, ftalato de butildecilo y ftalato de dipentilo, ftalato de bis(2-metoxietilo), ftalato de dicaprilo y similares); ésteres de ácido trimelítico con (sobre todo) alcoholes C₆ a C₁₁ lineales (por ejemplo, trimelitato de tris(2-etilhexilo)); ésteres de ácido dicarboxílico acíclicos, alifáticos (por ejemplo, adipato de dioctilo, adipato de diisododecilo, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, éster de diácido decanoico o acelatos); ésteres de ácido dicarboxílico alicíclicos (por ejemplo, éster de ácido diisononilciclohexanodicarboxílico), éster de ácido fosfórico (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de tris(2-butoxietilo)); ésteres de ácido cítrico, ésteres de ácido láctico, plastificantes epoxi, becenosulfonamidas, metilbecenosulfonamidas y similares. Plastificantes especialmente preferidos son dicarboxilato de diisononil-ciclohexano, ftalato de dibutilo, ftalato de diisononilo y ftalato de dinonilundecilo.

Preferiblemente los sustratos que contienen plastificante se tratan de materiales de poli(cloruro de vinilo) (PVC, PCV blando), es decir, un sustrato soporte de PVC blando que contiene plastificante se provee de una capa barrera que contiene un copolímero de acuerdo con la invención. Aquí se recubre la superficie del sustrato al menos parcialmente con al menos una capa que presenta al menos un copolímero de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida se trata el sustrato de una lámina de PVC que contiene plastificante. La lámina de PVC está recubierta por una o ambas caras, preferiblemente por una cara, con al menos un copolímero de acuerdo con la invención.

En una forma de realización de la invención la capa barrera que contiene el copolímero de acuerdo con la invención está recubierta además total o al menos parcialmente, directa o indirectamente con una capa de adhesivo. El adhesivo se selecciona preferiblemente de adhesivos sellables en caliente, adhesivos sellables en frío, adhesivos de fusión, adhesivos reticulables por radiación y adhesivos reticulables con calor. Es objeto de la invención, por ejemplo, una lámina de PVC blanda sellable con calor que presenta una capa exterior sellable con calor y entre el material soporte de PVC blando y la capa sellable en caliente se encuentra una capa barrera que contiene al menos uno de los copolímeros descritos. Es objeto de la invención, por ejemplo, también una banda adhesiva de PVC blando autoadhesiva, en la que entre el material soporte de PVC blando y la capa de adhesivo exterior se encuentra una capa barrera que contiene al menos uno de los copolímeros anteriormente descritos.

Los sustratos que contienen plastificante recubiertos de acuerdo con la invención muestran un efecto de barrera sobresaliente frente a la migración de plastificantes. Los sustratos recubiertos pueden usarse como tales, por ejemplo, como elementos de configuración gráfica (artes gráficas), para el forrado de muebles o de piezas de moldeo en la construcción de automóviles como, por ejemplo, revestimiento de puertas interiores, como agentes para envases o como cintas adhesivas. Los recubrimientos presentan propiedades mecánicas muy buenas, y muestran por ejemplo buen comportamiento de antiadherencia y esencialmente no muestran formación de fisura alguna.

Ejemplos

Se usaron las siguientes dispersiones de copolímeros (relaciones de monómero se refieren a relaciones molares):

Dispersión D1:

Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) al 30% acuosa, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (50:50) con uso de un catalizador de rutenio-alquilideno. Tamaño de partícula promedio numérico: 270 nm

Dispersión D2:

Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) al 30% acuosa, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (60:40) con uso de un catalizador de rutenio-alquilideno.

Dispersión D3:

Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) al 30% acuosa, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (70:30) con uso de un catalizador de rutenio-alquilideno.

Dispersión comparativa D4:

- 5 Dispersión de polioctenámico al 30% acuosa, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de cis-cicloocteno con uso de un catalizador de rutenio-alquilideno.

Dispersión comparativa D5:

Acronal® S 504; dispersión acuosa al 50% de un copolímero de acrilato de n-butilo/acrilonitrilo/estireno.

Determinación de la permeabilidad al oxígeno de una lámina de polialquilenámico:

- 10 La preparación de láminas se realizó mediante vertido de una dispersión de polialquénámico en un molde de silicona con las medidas de 15 cm x 10 cm x 0,5 cm (longitud x anchura x altura). La película de dispersión vertida se secó durante 48 horas a 25° C y a continuación se aclimató durante 10 minutos a una temperatura de 65° C.

- 15 Las permeabilidades al oxígeno secas y húmedas se midieron con un MOCON OXTRAN® 2/21, cuyo principio de medida se basa en el procedimiento de gas portador (ASTM D-3985). En el procedimiento de gas portador se incorporan las películas de muestra enmascaradas (sin material portador) con una superficie, en este caso de 5 cm², en una célula estanca al aire con cavidad por ambos lados. Sobre una de las caras de la muestra se conduce un gas portador (95% de N₂ y 5% de H₂) y sobre la otra cara el gas de medida (100% de O₂) sin presión. El gas de medida que difunde por la muestra es absorbido por el gas portador y conducido a un sensor colorimétrico. De este modo la concentración de oxígeno se puede determinar como función del tiempo. Todas las medidas se llevaron a cabo a 23°
- 20 Celsius y a una humedad ambiental relativa (HR) definida. Ambas caras de la muestra se expusieron a la humedad ambiental definida. El acondicionamiento del equipo y de la muestra duró aproximadamente una media hora. El tiempo de funcionamiento para las medidas fue de 1 a 4 días. De cada muestra se llevó a cabo una determinación doble. Para el procedimiento de medida se normalizó la tasa de transmisión (cm³/(m²*día)) de la muestra con el espesor promedio de la lámina, que se determinó en 5 puntos distintos, a 1 µm y a 100 kPa (1 bar). Mediante esta
- 25 normalización resultó la tasa de permeación [cm³µm/(m²*día*bar)].

En una primera medida se determinó la permeabilidad al oxígeno en condiciones secas. En una segunda medida se determinó la permeabilidad al oxígeno en condiciones húmedas (85% de humedad relativa). Los resultados se indican en la tabla 1. El espesor de lámina fue de 386,8 µm.

Tabla 1: permeabilidad al oxígeno de una lámina de polialquénámico

Muestra	Tasa de transmisión a 23° C, seco [(cm ³ /(m ² *día))]	Tasa de permeación a 23° C, seco [(cm ³ µm/(m ² *día*bar))]	Tasa de transmisión a 23° C, 85% HR [(cm ³ /(m ² *día))]	Tasa de permeación a 23° C, 85% HR [(cm ³ µm/(m ² *día*bar))]
D1	0,272	104,8	0,254	98,247

- 30 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de una lámina de polialquénámico:

- La preparación de la lámina se realizó como se describió anteriormente. La medida de las permeabilidades al vapor de agua se realizó a 85% de humedad ambiental relativa con un equipo MOCON PERMATRAN- W@ 3/33, cuyo principio de medida se basa igualmente en el procedimiento de gas portador. El equipo trabaja según la norma
- 35 ASTM F-1249. En el procedimiento de gas portador se incorporan las películas de muestra enmascaradas (sin material portador) con una superficie, en este caso de 5 cm², en una célula estanca al aire con cavidad por ambas caras. Por una cara de la muestra se preconduce un gas portador (N₂ seco) y por la otra cara el gas de medida (N₂ + vapor de agua) sin presión. El gas de medida que difunde por la muestra es absorbido por el gas portador y conducido a un sensor selectivo. En los equipos de medida de vapor de agua se usa un sensor IR. De este modo se puede determinar la concentración de vapor de agua como función del tiempo. Las medidas se llevaron a cabo a 23°
- 40 Celsius. El acondicionamiento del equipo duró aproximadamente 30 minutos. El tiempo de funcionamiento de la máquina fue para todas las medidas de 1 a 4 días. La tasa de transmisión de la muestra se midió con una regulación lo más exacta posible de la humedad ambiental relativa del 85%, debiendo corregirse a continuación por cálculo pequeños errores de medida en la regulación de la humedad. A este respecto se supuso que la tasa de transmisión se correlaciona linealmente con la humedad ambiental relativa en el intervalo de medida. Para el procedimiento de
- 45 medida se normalizó la tasa de transmisión (g/(m²*día)) de la muestra con el espesor medio de la lámina, que se determinó en 5 posiciones distintas. Mediante esta normalización resultó la tasa de permeación (g*µm/(m²*día)). Los resultados se indican en la tabla 2. El espesor de lámina fue de 320 µm.

Tabla 2: permeabilidad al vapor de agua de una lámina de polialquénamero

Muestra	Tasa de transmisión a 23° C, 85% HR [(g/(m ² *día))]	Tasa de permeación a 23° C, 85% HR [(g*µm/(m ² *día))]
D1	3,76	1203

Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de papel recubierto barrera:

- 5 Las viscosidades de las dispersiones de polialquénamero D1 a D4 se ajustaron mediante adición de STEROCOLL® BL al 2% en un intervalo entre 1000 y 1500 mPas. Mediante una máquina de pintado de papel se recubrieron por una cara papeles brutos pre-pintados (tipo Magnostar, peso superficial de 70 g/m²) con las dispersiones y a continuación se secó durante 1 minuto a 110° C. Para el control de la cantidad aplicada se estamparon a partir de papel bruto y de papel pintado dos muestras de cada de 5 cm x 5 cm de tamaño, ambas se pesaron y se determinó la masa aplicada por superficie.

10 Del material que se ensaya se recortaron muestras redondas con un diámetro de 90 mm. Las muestras se dispusieron sobre un cuenco metálico pequeño que estaba relleno con gel de sílice seca, de modo que la cara recubierta se mostraba hacia fuera (dando al medio de ensayo). Los bordes de las caras se cerraron con una mezcla de cera fundida. Los bordes de cera se cerraron con una mezcla de cera fundida. El borde de cera se fundió con un quemador de gas pequeño y se homogenizó de este modo. A continuación se liberó el borde de las envolturas con una cuchilla o bien con éter de petróleo y estopa de los restos de cera. Se pesaron los cuencos (valor de partida) y a continuación se conservó a 23° C y 85% de humedad relativa. Después de 24 horas se pesaron de nuevo los cuencos y se determinó el aumento de peso. Este procedimiento continuó hasta que el aumento de peso fue constante. Las muestras se acondicionaron tras la retirada del climatizador durante 15 minutos a 23° C y 50% de humedad ambiental relativa en un espacio aclimatado, antes de que se pesaran. Se calcularon las permeabilidades al vapor de agua (WDD en g/(m²*día)) de las muestras según la siguiente fórmula y se indican en la tabla 3:

$$WDD = 10^4 * dm / A$$

en la que

dm = diferencia de masas de las últimas pesadas constantes en gramos

- 25 A = superficie de ensayo de la muestra en cm²

Tabla 3: permeabilidad al vapor de agua del papel

Muestra	Masa aplicada [g/m ²]	Permeabilidad al vapor de agua [g/(m ² *día)]
D1	14,0	45,1
D2	14,7	54,0
D3	12,7	55,8
D4 (comparativo)	13,0	78,5
D5 (comparativo)	14,1	342,2

Determinación de la penetración de aceite de papel recubierto barrera:

- 30 Como sustancia de ensayo se usó una mezcla de ácido oleico y azul de Sudán al 0,5%. La sustancia de ensayo se aplicó sobre los papeles recubiertos del tamaño de 10 x 10 cm. Estos se conservaron a continuación a una temperatura de 60° C. Después de los periodos de tiempo indicados en la tabla siguiente se determinó la proporción porcentual en puntos de grasa coloreados de azul sobre la superficie de papel que da a la sustancia de ensayo. Los valores indicados en la tabla 4 corresponden al porcentaje aproximado en superficie coloreada de azul y son una medida de la penetración de la sustancia de ensayo en el papel recubierto.

Tabla 4: penetración de aceite de papel recubierto barrera

Muestra	Masa aplicada [g/m ²]	Penetración de aceite después de 1 hora [%]	Penetración de aceite después de 16 horas [%]
D1	14,0	0	4
D2	14,7	0	1
D3	12,7	0	25
D4 (comparativo)	13,0	0	79
D5 (comparativo)	14,1	0	90

Medida del efecto barrera al oxígeno:

- 5 Se midió el efecto de barrera al oxígeno mediante determinación de la transmisión de oxígeno o bien de la permeabilidad al oxígeno de una lámina de polipropileno orientada biaxialmente recubierta con poli(diciclopentadien-co-octenámico) (lámina de boPP) con la humedad relativa indicada respectivamente. A este respecto se mide la permeabilidad al oxígeno (transmisión). La determinación se realizó según la norma ASTM-D 3985 con un sensor colorimétrico.
- 10 Se recubrió una lámina de polímero de polipropileno orientada biaxialmente (lámina boPP) con un espesor de 40 µm con poli(diciclopentadien-co-octenámico) de la dispersión D1 con un espesor de 16 µm y se conservó durante 7 días. Se midió a 23^o C con aire sintético (21 % de oxígeno), se extrapolaron los resultados a 100% de oxígeno. De cada muestra se llevó a cabo una determinación doble. El efecto barrera al oxígeno se midió a 0% y a 85% de humedad ambiental relativa.
- 15 La lámina de boPP no recubierta (40 µm) presenta las siguientes tasas de transmisión de oxígeno:
 0% de HR: aproximadamente 940 cm³/(m²*d)
 85% de HR: aproximadamente 975 cm³/(m²*d)
 La transmisión para capas individuales (A, B, ...) de un sistema multicapa resulta de:

$$\frac{1}{TR_{total}} = \frac{1}{TR_A} + \frac{1}{TR_B} + \Lambda$$

- 20 Muestra 1:
 Lámina de boPP (40 µm), recubierta con 16 µm de poli(diciclopentadien-co-octenámico) de la dispersión 1 (relación de monómero molar 1:1, contenido en sólidos 30%, tamaño de partícula 270 nm).
 Muestra 2:
 Lámina de boPP (40µm), recubierta con 16 µm de poli(diciclopentadien-co-octenámico) de la dispersión 1 y a continuación tratada con corona (aproximadamente 2 segundos con 0,5 kW).
- 25 Los resultados se indican en la tabla 5:

Tabla 5: Efecto de barrera de oxígeno de una lámina de boPP recubierta

Muestra	Tasa de transmisión del recubrimiento [cm ³ /(m ² *día)]
Muestra 1	11,3 (0% de HR)
	148,9 (85% de HR)
Muestra 2	6,0 (0% de HR)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Recubrimiento de barrera, en el que sobre un sustrato soporte, seleccionado de láminas de polímero, papel y cartón, está aplicada al menos una capa de polímero de un espesor de al menos 1 μm y la capa de polímero está formada por al menos un copolímero que se puede producir mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de
- a) al menos un monómero olefínico seleccionado del grupo constituido por monómeros olefínicos monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros olefínicos bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
- b) al menos un monómero olefínico policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C;
- 10 y la relación molar de monómeros olefínicos a) a monómeros olefínicos policíclicos b) es de 80:20 a 15:85.
2. Recubrimiento de barrera según la reivindicación precedente, caracterizado porque los monómeros olefínicos a) presentan una tensión de anillo de al menos 2 kcal/mol y porque los monómeros olefínicos policíclicos b) se seleccionan de dienos bicíclicos con una tensión de anillo de al menos 15 kcal/mol.
- 15 3. Recubrimiento de barrera según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero se puede preparar mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y dicitlopentadieno.
4. Recubrimiento de barrera según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato soporte es una lámina de polímero que se ha preparado a partir de poli(tereftalato de etileno), polipropileno orientado, polietileno o copoliésteres alifáticos-aromáticos biológicamente degradables.
- 20 5. Recubrimiento de barrera según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato soporte es un envase o una parte de un envase.
6. Recubrimiento de barrera según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato soporte contiene plastificante.
7. Recubrimiento de barrera según la reivindicación precedente, caracterizado porque el sustrato soporte se trata de una lámina de PVC que contiene plastificante.
- 25 8. Recubrimiento de barrera según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento de barrera está recubierto adicionalmente directa o indirectamente con una capa de adhesivo.
9. Procedimiento para la generación o refuerzo de un efecto barrera sobre un sustrato soporte seleccionado de láminas de polímero, papel y cartón, en el que se aplica al menos un copolímero con un espesor de capa de al menos 1 μm sobre el sustrato soporte y el copolímero se puede preparar mediante polimerización por metátesis con
- 30 apertura de anillo de
- a) al menos un monómero olefínico, seleccionado del grupo constituido por monómeros olefínicos monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros olefínicos bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
- b) al menos un monómero olefínico policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C;
- y la relación molar de monómeros olefínicos a) a monómeros olefínicos policíclicos b) es de 80:20 a 15:85.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque el copolímero se aplica en forma de una dispersión acuosa del copolímero y se forma una película mediante secado de la dispersión sobre el sustrato soporte.
11. Procedimiento según una o ambas reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato soporte es una lámina o un envase y al menos una parte de la superficie del envase o de la lámina está recubierta con una
- 40 película de copolímero.
12. Uso de un copolímero para la producción o refuerzo de un efecto barrera en un sustrato soporte seleccionado de láminas de polímero, papel y cartón, pudiéndose producir el copolímero mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de
- a) al menos un monómero olefínico seleccionado del grupo constituido por monómeros olefínicos monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros olefínicos bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
- 45 b) al menos un monómero olefínico policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C;
- y la relación molar de monómeros olefínicos a) a monómeros olefínicos policíclicos b) es de 80:20 a 15:85.

13. Uso según la reivindicación precedente, caracterizado porque el copolímero se usa en forma de una dispersión acuosa del copolímero para la preparación de una película barrera.

5 14. Uso según una o las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el efecto barrera se trata de una barrera frente a grasa, barrera frente a oxígeno, barrera frente a vapor de agua, barrera frente a plastificante, barrera frente a aroma o barrera frente a CO₂.

15. Uso según una de las reivindicaciones de uso precedentes, caracterizado porque a láminas de polímero se les proporciona una barrera frente a oxígeno o una barrera frente a vapor de agua, o se proporciona una barrera frente a grasa a papel.