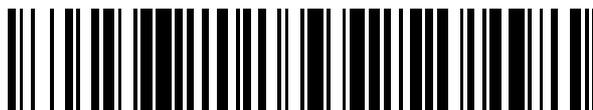


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 954**

51 Int. Cl.:

B32B 27/10 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B65D 65/42 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 19/22 (2006.01)
D21H 27/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2012 E 12723503 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2714391**

54 Título: **Envases de papel y cartón con un revestimiento de barrera de una mezcla de polímeros**

30 Prioridad:

30.05.2011 EP 11168090

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

15.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEYFFER, HERMANN;
CIMPEANU, CARMEN-ELENA y
DIEHL, HEIKO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 954 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

Envases de papel y cartón con un revestimiento de barrera de una mezcla de polímeros

La invención se refiere a un envase de papel o cartón de papel reciclado, cargado con aceite mineral, con una capa de barrera que se puede producir mediante aplicación de una dispersión acuosa de polímeros que contiene una mezcla de polímeros de determinados polímeros con diferentes temperaturas de transición vítrea, encontrándose el valor medio calculado a partir de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros individuales en el intervalo de +10 a +45 °C. La capa de barrera se puede encontrar sobre una de las superficies del envase o formar una de varias capas de un revestimiento de envase multicapa o encontrarse como revestimiento sobre un lado de una bolsa interna que se encuentra en el envase.

Los envases de cartón se producen, por norma general, a partir de papel reciclado. En el caso de papel impreso, en particular de papel de periódico, el papel reciclado puede contener residuos de aceite mineral de las tintas de impresión usadas habitualmente para la impresión de periódicos. Ya a temperatura ambiente se evaporan partes volátiles de estos residuos y precipitan, en el caso de envases de alimentos, sobre los alimentos envasados en la caja tales como, por ejemplo, pasta, sémola, arroz o cereales. Tampoco la mayoría de las bolsas internas usadas actualmente de láminas poliméricas ofrecen una protección suficiente a este respecto. En estudios del Laboratorio Cantonal de Zúrich se comprobaron residuos de aceite mineral en una magnitud considerable en alimentos que estaban envasados en envases de papel reciclado. En el caso de los constituyentes de aceite mineral volátiles se trata, sobre todo, de hidrocarburos de tipo parafina y nafteno perjudiciales para la salud y de hidrocarburos aromáticos, en particular de aquellos con 15-25 átomos de C.

Por tanto, existe una necesidad de reducir el riesgo de una contaminación de alimentos con residuos de aceite mineral. Una posibilidad sería prescindir del reciclaje de papel de periódico durante la producción de cartones para el envasado de alimentos. Esto no es deseable por motivos ecológicos y no sería practicable a causa de las cantidades de celulosa fresca no disponibles en cantidad suficiente. Otra solución sería prescindir de aceites minerales en las tintas de impresión para la impresión de periódicos. Sin embargo, esto choca con obstáculos tecnológicos, sobre todo en relación con la resistencia al frotado de la impresión sobre la superficie del papel. En el ámbito de los envases son conocidos revestimientos de barrera contra grasas y aceites. En el documento WO 2006/053849 se describen, por ejemplo, revestimientos a base de composiciones de polímeros basadas en agua para papel y cartón. Ciertamente, los polímeros muestran buenas propiedades de barrera frente a sustancias grasas líquidas. Pero se ha mostrado que por ello no se da necesariamente también un buen efecto de barrera frente a sustancias que pasan en forma gaseosa, ya que se trata de diferentes mecanismos de transporte para las sustancias que pasan. En el caso de grasas y aceites líquidos se realiza el transporte a través de las fibras, desempeñando un papel fuerzas capilares y humectación de la superficie. En caso de problemas con sustancias que pasan de forma gaseosa, el efecto capilar y la humectación no desempeñan ningún papel, sino la sorción, difusión y porosidad. Además, las grasas y los aceites se diferencian de los hidrocarburos, es decir, de constituyentes de aceite mineral, en su polaridad y, por ello, en su comportamiento de difusión a través de capas de barrera.

La invención se basa en el objetivo de poner a disposición envases que, a pesar del uso de papel reciclado cargado con aceite mineral, reduzcan el riesgo de una contaminación del artículo envasado con constituyentes de aceite mineral volátiles.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un envase de papel o cartón, estando producido el envase al menos en parte de papel reciclado cargado con aceite mineral y presentando el envase al menos una capa de barrera que se puede producir mediante aplicación de una dispersión acuosa de polímeros que contiene una mezcla de al menos dos polímeros A y B, siendo el polímero A es un copolímero que se puede preparar mediante polimerización en emulsión a partir de

- (a) uno o varios monómeros principales que están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C1 a C4,
- (b) del 0,1 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido,
- (c) el 0-20 % en peso de acrilonitrilo y
- (d) del 0 al 10 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (c), siendo la temperatura de transición vítrea del polímero A mayor de +45 °C,

y siendo la temperatura de transición vítrea del polímero B menor de +10 °C, encontrándose el valor medio calculado a partir de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros individuales en el intervalo de +10 a +45 °C, pudiéndose encontrar la capa de barrera sobre al menos una de las superficies del envase o pudiéndose formar la capa de barrera al menos una de varias capas de un revestimiento de envase multicapa o pudiéndose encontrar la capa de barrera como revestimiento sobre al menos un lado de una bolsa interna que se encuentra en el envase. Los envases son particularmente adecuados para alimentos.

La temperatura de transición vítrea de los polímeros individuales se puede determinar mediante calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, la denominada "temperatura de punto medio"). El cálculo del valor medio de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de polímeros que se debe emplear de acuerdo con la invención se

puede realizar con ayuda de la denominada ecuación de Fox. Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos como mucho débilmente reticulados con una buena aproximación:

$$5 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots + x^n/T_g^n,$$

representando x^1, x^2, \dots, x^n las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n que estructuran los polímeros A y B y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros estructurados respectivamente solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. A este respecto, las fracciones en masa se refieren a la suma de todos los monómeros de los cuales están estructurados los polímeros A y B de la mezcla de polímeros.

10 Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y están indicados, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; forman otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª edición J. Wiley, Nueva York 1975 y 3ª edición J. Wiley, Nueva York 1989).

15 Cargado con aceite mineral significa que el papel contiene cantidades comprobables mediante procedimientos habituales de análisis de hidrocarburos volátiles, en particular parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles con hasta 25 átomos de C. Son hidrocarburos volátiles aquellos con hasta 25 átomos de C, por ejemplo, de 5 a 22 átomos de C. En una forma de realización de la invención, la carga con aceite mineral procede de tintas de impresión y comprende parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles.

20 A continuación, la denominación "(met)acriló..." y denominaciones similares se usan como notación abreviada de "acriló... o metacriló...".

En el caso de las dispersiones de polímeros que se deben usar de acuerdo con la invención se trata de dispersiones de polímeros en medio acuoso. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de agua completamente desalinizada o incluso de mezclas de agua y un disolvente miscible con la misma, tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferentemente no se emplean disolventes orgánicos. Los contenidos de sólidos de las dispersiones ascienden, preferentemente, a del 15 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, en particular son mayores del 50 % en peso. El contenido de sólidos puede realizarse, por ejemplo, mediante un ajuste correspondiente de la cantidad de agua empleada en la polimerización en emulsión y/o de la cantidad de monómeros. El tamaño de partícula medio de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa preferentemente es menor de 400 nm, en particular menor de 300 nm. De forma particularmente preferente, el tamaño de partícula medio se encuentra entre 70 y 250 nm o entre 80 y 150 nm. En el presente documento, por tamaño de partícula medio se entiende el valor d_{50} de la distribución de tamaño de partícula, es decir, el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula menor que el valor d_{50} . Se puede determinar la distribución del tamaño de partícula de forma conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), página 1025 - 1039). El valor del pH de la dispersión de polímeros se ajusta, preferentemente, a pH mayor de 4, y en particular a un valor de pH entre 5 y 9.

Los copolímeros A que se tienen que usar de acuerdo con la invención son polímeros en emulsión que se pueden preparar mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales. El copolímero A se forma a partir de uno o varios monómeros principales (a) que están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C1 a C4. Los monómeros principales (a) se emplean preferentemente en al menos el 70 % en peso, preferentemente en al menos el 75 % en peso, por ejemplo, del 79,5 al 99,5 % en peso en relación con la suma de todos los monómeros. Son monómeros principales (a), por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de *n*-butilo. Son monómeros principales (a) particularmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo y sus mezclas.

45 El copolímero A se forma a partir de uno o varios monómeros de ácido (b). Los monómeros de ácido son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales que presentan al menos un grupo ácido, por ejemplo, monómeros con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se mencionan, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Preferentemente, los monómeros de ácido (b) están seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico. 50 Los monómeros de ácido (b) se emplean del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso en relación con la suma de todos los monómeros.

El copolímero A puede estar formado opcionalmente como otro monómero (c) del 0 al 20 % en peso, en relación con la suma de todos los monómeros, a partir de acrilonitrilo. En una forma de realización de la invención se forma el copolímero A hasta en el 1-20 % en peso, preferentemente el 2-20 % en peso de acrilonitrilo.

55 El copolímero A puede estar formado opcionalmente por otros monómeros (d) distintos de los monómeros (a) a (c). A este respecto, la cantidad de monómeros adicionales (d) asciende a del 0 al 10 % en peso o del 0 al 5 % en peso en relación con la suma de todos los monómeros. En una forma de realización se emplean del 0,1 al 10 % en peso o

del 0,1 al 5 % en peso de monómeros adicionales (d). En otra forma de realización no se emplean otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (c).

Los monómeros adicionales (d) pueden estar seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₅-C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados distintos de acrilonitrilo, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Se han de mencionar, por ejemplo, ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C₅-C₁₀, tal como acrilato de 2-etilhexilo. En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico. Son ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se consideran viniltolueno, *a*- y *p*-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-*n*-butilestireno, 4-*n*-decilestireno y, preferentemente, estireno. Un ejemplo de los nitrilos es el metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo se han de mencionar, por ejemplo, metiléter de vinilo o isobutiléter de vinilo. Se prefiere éter de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros adicionales (d) se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₅ a C₁₀ y compuestos vinilaromáticos, en particular estireno y sus mezclas. Se prefieren muy en particular acrilato de *n*-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno así como mezclas de estos monómeros. Son monómeros adicionales (d), por ejemplo, también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀ así como (met)acrilamida. Como monómeros adicionales (d) se mencionan, además, mono-(met-)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met-)acrilatos de amino tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Como monómeros adicionales (d) se mencionan también monómeros reticulantes.

En una forma de realización de la invención, el copolímero A se puede preparar a partir de

(a) del 79,5 al 99,5 % en peso de uno o varios monómeros principales que están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₄,

(b) del 0,5 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,

(c) el 0-20 % en peso de acrilonitrilo y

ningún otro monómero distinto de los monómeros (a) a (c).

El tipo y las cantidades de los monómeros del copolímero A están adaptados de tal manera que la temperatura de transición vítrea del polímero de emulsión es mayor de 45 °C y se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 46 a 80 °C.

Los polímeros B que se deben usar de acuerdo con la invención pueden ser polímeros de emulsión que se pueden preparar mediante polimerización en emulsión a partir de monómeros polimerizables por radicales. El polímero B puede estar formado de los denominados monómeros principales seleccionados de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Se deben mencionar, por ejemplo, ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C₁-C₁₀, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilheptilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico. Son ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, laurato, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se consideran viniltolueno, *a*- y *p*-metilestireno, *a*-butilestireno, 4-*n*-butilestireno, 4-*n*-decilestireno y, preferentemente, estireno. Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo se deben mencionar, por ejemplo, metiléter de vinilo o isobutiléter de vinilo. Se prefiere éter de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno. Se prefieren como monómeros principales en particular acrilatos de alquilo C₁ a C₈, metacrilatos de alquilo C₁ a C₈, compuestos vinilaromáticos, en particular estireno y sus mezclas. Se prefieren muy en particular acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno así como mezclas de estos monómeros. Preferentemente, en el caso del polímero se trata de un poliacrilato. Por poliacrilato se ha de entender un polímero que, en total, está estructurado en al menos el 50 % en peso, preferentemente en al menos el 70 % en peso de (met)acrilatos alquilo de C₁ a C₂₀ (todas las indicaciones en peso están referidas al polímero).

Aparte de los monómeros principales anteriores, el polímero puede contener otros monómeros. Se consideran, por ejemplo, monómeros con grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilamida o (met)acrilato

de glicidilo; se mencionan también monómeros reticulantes con al menos dos grupos reactivos, preferentemente grupos polimerizables etilénicamente insaturados, por ejemplo, (met)acrilato de alilo, diacrilatos, tales como diacrilato de butanodiol. En particular se mencionan monómeros con grupos ácido o grupos anhídrido de ácido (de forma abreviada monómeros de ácido), por ejemplo, monómeros con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico o sus anhídridos. Se mencionan, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico. En particular, el polímero puede contener monómeros de ácido en cantidades del 0,1 al 10, de forma particularmente preferente del 0,1 al 5, de forma muy particularmente preferente del 0,2 al 3 % en peso en relación con el polímero.

Son polímeros B preferentes poli(acrilatos estructurados a partir de

- 10 (a) del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso de monómeros de acrilato que están seleccionados del grupo compuesto de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, preferentemente (met)acrilatos de alquilo C1 a C10;
- (b) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas;
- 15 (c) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de compuestos vinilaromáticos, por ejemplo, estireno;
- (d) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de (met)acrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo y
- (e) del 0 al 10 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (d).

20 Son polímeros B preferentes también poli(acrilatos de estireno) estructurados a partir de

- (a) del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso de monómeros de acrilato que están seleccionados del grupo compuesto de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, preferentemente (met)acrilatos de alquilo C1 a C10;
- (b) del 0,1 a 10 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas;
- 25 (c) del 5 a 20 % en peso de estireno;
- (d) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de (met)acrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo y
- (e) del 0 al 10 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (d).

30 El tipo y las cantidades de los monómeros del polímero B están adaptados de tal manera que la temperatura de transición vítrea del polímero de emulsión es menor de +10 °C y se encuentra preferentemente en el intervalo de -10 a 9 °C.

La preparación de los polímeros A y B se puede realizar mediante polimerización en emulsión, entonces se trata de un polímero de emulsión. En la polimerización en emulsión, por norma general, se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizantes como compuestos con actividad interfacial para respaldar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que con la solvatación se unen a grandes cantidades de agua y están en disposición de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua. A diferencia de emulsionantes, por norma general no reducen la tensión interfacial entre partículas de polímero y agua. Se encuentra una descripción exhaustiva de coloides protectores adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Se consideran como coloides protectores, por ejemplo, polímeros anfífilos, es decir, polímeros con grupos hidrófobos e hidrófilos. Se puede tratar de polímeros naturales tales como almidón o de polímeros sintéticos. Como emulsionantes se consideran sustancias con actividad interfacial tanto aniónicas como no iónicas, cuyo peso molecular promedio en número se encuentra habitualmente por debajo de 2000 g/mol o, preferentemente, por debajo de 1500 g/mol, mientras que el peso molecular promedio en número de los coloides protectores se encuentra por encima de 2000 g/mol, por ejemplo, es de 2000 a 100000 g/mol, en particular de 5000 a 50000 g/mol. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias con actividad interfacial. Son emulsionantes adecuados, por ejemplo, alcoholes grasos C₈ a C₃₆ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y tri-alquilfenoles C₁ a C₄ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres de dialquilo del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo C₈ a C₁₂, sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilsulfónicos C₁₂ a C₁₈ y sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos C₉ a C₁₈. En el caso de que se usen también emulsionantes y/o coloides protectores como coadyuvantes para dispersar los monómeros, las cantidades usadas de los mismos ascienden, por ejemplo, a del 0,1 al 5 % en peso en relación con los monómeros. Los nombres comerciales de los emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax® A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekani® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Lumiten® ISC, Disponil® NLS, Disponil® LDBS 20, Disponil® FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. La sustancia con actividad interfacial se usa habitualmente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso en relación con los monómeros que se tienen que polimerizar.

60 La polimerización en emulsión se realiza, por norma general, a de 30 a 130, preferentemente de 50 a 90 °C. El

medio de polimerización puede estar compuesto solo de agua así como de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, tales como metanol. Preferentemente solo se usa agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo como procedimiento discontinuo así como en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo una forma de proceder por pasos o en gradiente. Se prefiere el procedimiento de alimentación en el que se dispone una parte de la preparación de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se comienza a polimerizar y a continuación se suministra el resto de la preparación de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas en el espacio, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, de forma continua o incluso paso a paso.

En la polimerización en emulsión se pueden emplear los coadyuvantes habituales y conocidos tales como, por ejemplo, iniciadores y reguladores solubles en agua. Son iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de *terc*-butilo. También son adecuados los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (redox). Los sistemas de iniciador redox están compuestos de al menos un reductor, la mayoría de las veces inorgánico, y un oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata, por ejemplo, de los iniciadores que ya se han mencionado anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso de los componentes de reducción se trata, por ejemplo, de sales de metal alcalino del ácido sulfúrico, tales como, por ejemplo, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sales de metal alcalino del ácido disulfúrico tales como disulfito sódico, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas tales como bisulfito de acetona o reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador redox pueden usarse con el uso conjunto de compuestos de metal solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios niveles de valencia. Son sistemas de iniciador redox habituales, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato sódico, hidroperóxido de *terc*-butilo/disulfito sódico, hidroperóxido de *terc*-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na o hidroperóxido de *terc*-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo, el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico. Los compuestos mencionados se emplean la mayoría de las veces en forma de soluciones acuosas, quedando determinada la concentración inferior mediante la cantidad de agua representable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto correspondiente en agua. En general, la concentración asciende a del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 al 20 % en peso, de forma particularmente preferente del 1,0 al 10 % en peso en relación con la solución. La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso en relación con los monómeros que se tienen que polimerizar. Se pueden usar también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión. Para retirar los monómeros residuales se añade habitualmente iniciador también después del final de la polimerización en emulsión en sí.

En la polimerización se pueden emplear reguladores, por ejemplo, en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso en relación con 100 partes en peso de los monómeros que se deben polimerizar, por lo que se reduce la masa molar. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol tales como *terc*-butilmercaptano, propionato de mercaptoetilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, éster de etilo de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, *n*-dodecilmercaptano o *terc*-dodecilmercaptano. Además se pueden usar reguladores sin grupo tiol tales como, por ejemplo, terpinóles. En una forma de realización preferente, el polímero de emulsión está preparado mediante el uso del 0,05 al 0,5% en peso en relación con la cantidad de monómeros de al menos un regulador del peso molecular.

La dispersión de polímeros empleada para el revestimiento de los envases para el uso de acuerdo con la invención puede estar compuesta únicamente de los polímeros de emulsión dispersados en agua. Pero puede contener también otros aditivos, por ejemplo, cargas, agentes antiapelmazamiento, colorantes, agentes de nivelación o espesantes.

En una forma de realización de la invención, la mezcla de polímeros de los polímeros A y B se emplea en combinación con hasta 1 parte en peso de pigmentos en forma de placas en relación con 1 parte en peso de los polímeros. Son ejemplos de pigmentos en forma de placas talco, arcilla o mica (grupo de las micas). Se prefiere talco. Los factores de forma preferentes (relación de longitud a grosor) son mayores de 10.

La dispersión de polímeros forma después del revestimiento del sustrato una capa de barrera. Una capa de barrera existe en particular cuando se usa un copolímero que causa que un revestimiento con el copolímero tenga una permeabilidad para *n*-hexano gaseoso de menos de 50 g/m² d, preferentemente menos de 10 g/m² d, de forma particularmente preferente menos de 5 g/m² d o menos de 1 g/m² d a 23 °C y un peso de aplicación de 20-25 g/m² sobre papel (véase procedimiento de medición en los ejemplos que se describen más adelante).

El contenido total de polímeros en la dispersión empleada para el revestimiento preferentemente asciende al menos al 1 % en peso, en particular al menos al 5 % en peso y hasta el 60 o hasta el 75 % en peso. Preferentemente, el contenido total de polímeros en la dispersión acuosa se encuentra en del 15 al 75 % en peso o del 40 al 60 % en peso. Las dispersiones acuosas de polímeros preferentes tienen a valores de pH de 4 y una temperatura de 20 °C una viscosidad de 10 a 150 000 mPas o de 200 a 5000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield a 20 °C, 20 rpm, husillo 4). El tamaño de partícula medio de las partículas de polímero dispersas en la dispersión acuosa asciende, por ejemplo, a de 0,02 a 100 µm, preferentemente de 0,05 a 10 µm. Se puede determinar, por ejemplo,

con ayuda de microscopía óptica, la dispersión de luz o microscopía electrónica de fractura por congelación.

De acuerdo con la invención se revisten los sustratos de soporte con una dispersión acuosa de polímeros que se ha descrito anteriormente. Son sustratos adecuados en particular papel, cartón y láminas poliméricas. Las dispersiones empleadas para el revestimiento pueden contener otros aditivos o coadyuvantes, por ejemplo, espesantes para

5

ajustar la reología, coadyuvantes de humectación o aglutinantes.

La aplicación se puede efectuar, por ejemplo, en máquinas de revestimiento de tal modo que se aplica sobre papel, cartón o sobre una lámina de soporte de un plástico la composición de revestimiento. Siempre que se usen materiales en forma de banda, la dispersión de polímeros se aplica habitualmente desde una cubeta a través de un cilindro de aplicación y se iguala con ayuda de un cepillo neumático. Otras posibilidades de aplicar el revestimiento se consiguen, por ejemplo, con ayuda del procedimiento de grabado inverso, con procedimientos de pulverización o con una rasqueta de rodillo o con otros procedimientos de revestimiento conocidos por el experto. A este respecto, el sustrato de soporte está revestido al menos en un lado, es decir, puede estar revestido en un lado o en ambos lados. Son procedimientos de aplicación preferentes para papel y cartón el revestimiento en cortina, rasqueta neumática, extensión con varilla o extensión con rasqueta. Son procedimientos de aplicación preferentes para el revestimiento de láminas rasqueta, rasqueta de alambre, cepillo neumático, procedimientos de aplicación con cilindros de marcha opuesta, extensión de grabado de marcha opuesta, cabezal de vertido o tobera.

10

15

Las cantidades aplicadas sobre los materiales planos preferentemente ascienden a de 1 a 10 g (polímero, sólido) por m², preferentemente de 2 a 7 g/m² en láminas o preferentemente de 5 a 30 g/m² en papel o cartón. Después de la aplicación de las composiciones de revestimiento sobre los sustratos de soporte se evapora el disolvente o el agua. Para esto se puede conducir, por ejemplo, en caso de trabajo continuo, el material a través de un canal de secado que puede estar equipado con un dispositivo de irradiación con infrarrojos. Después, el material revestido y secado se conduce sobre un cilindro de enfriamiento y finalmente se bobina. El espesor del revestimiento secado preferentemente asciende al menos a 1 µm, en particular de 1 a 50 µm, de forma particularmente preferente de 2 a 30 µm o de 5 a 30 µm.

20

25

La capa de barrera se puede encontrar sobre al menos una de las superficies del envase. También puede formar al menos una de varias capas de un revestimiento de envase multicapa o se puede encontrar como revestimiento sobre al menos un lado de una bolsa interna que se encuentra en el envase. El revestimiento de barrera se puede aplicar directamente sobre una superficie del material de soporte, sin embargo, entre el soporte y el revestimiento de barrera se pueden encontrar también otras capas, por ejemplo, capas de imprimación, otras capas de barrera o capas de tinta de impresión con color o en blanco-negro. Preferentemente, la capa de barrera se encuentra en el lado interior dirigido hacia el artículo de envasado del envase.

30

La bolsa interna está producida preferentemente a partir de una lámina polimérica. El material de la bolsa interna está seleccionado preferentemente de poliolefinas, preferentemente polietileno o polipropileno orientado, pudiéndose haber producido el polietileno según el procedimiento de polimerización de etileno a alta presión así como a baja presión. Para mejorar adicionalmente la adherencia sobre una lámina, la lámina de soporte puede verse sometida previamente a un tratamiento corona. Otras láminas de soporte adecuadas son, por ejemplo, láminas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno), láminas de poliamida, poliestireno y poli(cloruro de vinilo). En una forma de realización, en el caso del material de soporte se trata de láminas biológicamente degradables, por ejemplo, de copoliésteres alifáticos-aromáticos biológicamente degradables y/o ácido poliláctico, por ejemplo, láminas de Ecoflex® o Ecovio®. Los copoliésteres adecuados están formados, por ejemplo, a partir de alcanodiolos, en particular alcanodiolos C2 a C8 tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ácidos dicarboxílicos C2 a C8 tales como, por ejemplo, ácido adípico, y de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como, por ejemplo, ácido tereftálico.

35

40

El espesor de las láminas de soporte en general se encuentra en el intervalo de 10 a 200 µm.

45

Para obtener propiedades especiales de superficie o de revestimiento de las láminas y de los medios de envasado, por ejemplo, una buena capacidad de impresión, un comportamiento de barrera o bloqueo aún mejor, una buena resistencia al agua, puede ser ventajoso cubrir los sustratos revestidos con capas de cubierta que otorgan adicionalmente estas propiedades deseadas o someter el revestimiento de barrera a un tratamiento corona. Los sustratos pre-revestidos de acuerdo con la invención muestran una buena capacidad de recubrimiento. De nuevo según un procedimiento indicado anteriormente se puede recubrir o en un procedimiento continuo sin enrollamiento y desenrollamiento intermedio por ejemplo de la lámina o del papel se puede revestir al mismo tiempo varias veces, por ejemplo, mediante el uso de un dispositivo de revestimiento de cortina. La capa de barrera de acuerdo con la invención se encuentra, por ello, en el interior del sistema, las propiedades superficiales se determinan entonces por la capa de cubierta. La capa de cubierta tiene una buena adherencia a la capa de barrera.

50

55

También es objetivo de la invención un procedimiento para la producción de un envase, poniéndose a disposición una composición en forma de una dispersión acuosa de polímeros que se ha descrito anteriormente y aplicándose sobre un sustrato de envasado o sobre la superficie de una bolsa interna y secándose, conteniendo la dispersión acuosa de polímeros al menos los polímeros A y B que se han descrito anteriormente y pudiendo contener opcionalmente otros polímeros.

También es objetivo de la invención el uso de una dispersión acuosa de polímeros que contiene al menos los polímeros A y B que se han descrito anteriormente para la producción de una capa de barrera contra constituyentes de aceite mineral volátiles, en particular para la producción de envases, en particular envases para alimentos.

- 5 Los sustratos revestidos de acuerdo con la invención muestran un excelente efecto de barrera frente a constituyentes de aceite mineral volátiles. Los sustratos revestidos se pueden usar como tales como medios de envasado. Los revestimientos tienen propiedades mecánicas muy buenas y muestran, por ejemplo, un buen comportamiento de bloqueo.

La Figura 1 es una representación gráfica del efecto de barrera de determinadas mezclas de polímeros.

Ejemplos

- 10 A menos que se obtenga de otro modo del contexto, las indicaciones en porcentaje significan siempre porcentaje en peso. La indicación de un contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa.

Se han usado las siguientes sustancias iniciales:

DINP	ftalato de diisononilo
MMA	metacrilato de metilo
MA	acrilato de metilo
AS	ácido acrílico
S	estireno
nBA	acrilato de <i>n</i> -butilo
AN	acrilonitrilo
Bu	butadieno

Ensayo en cuanto a barrera de grasa

- 15 Para examinar la barrera de grasa se revistió un papel absorbente de tamaño 10 x 10 cm con el respectivo polímero y se puso en contacto con una grasa de ensayo o un aceite de ensayo (por ejemplo, 2 ml de ácido oleico). Se valora la superficie del campo engrasado después de hasta 16 horas a 60 °C. Según la calidad se valora después de *x* horas la penetración.

Ensayo de barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos (procedimiento de ensayo 1)

- 20 En una estructura de ensayo se empaquetaron uno sobre otro:

1. Donador: papel de 30 g/m² cargado con 1 % de Gravex 913 (Shell, aceite mineral para tintas de impresión)
2. Papel separador para descartar un contacto de humectación, 30 g/m²
3. El material de barrera que se debe ensayar
4. Aceptor: lámina de PE disponible en el mercado 20 µm, LLDPE con densidad 0,915 g/cm³

- 25 Este paquete (dimensiones básicas 10 x 10 cm) se envolvió por todos los lados con lámina de aluminio.

El sistema de ensayo se almacenó a 60 °C y mediante recorte periódico de una tira de la lámina de aceptor, extracción con *n*-hexano 2 h/25 °C y medición del contenido de constituyentes de aceite mineral con índice de carbono 15-25 se examinó mediante HPLC-CG en línea. Se determinó el tiempo de penetración para la penetración de los constituyentes de aceite mineral a través del material de barrera. El tiempo de penetración es el tiempo después del cual se detectan por primera vez en el extracto constituyentes de aceite mineral por encima del límite de comprobación.

- 30

Ensayo de barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos (procedimiento de ensayo 2)

- 35 En un recipiente con una esponja se ponen 9 ml de hexano y se cierra con una tapa que presenta una abertura y un anillo de junta (diámetro interno 63 mm). La abertura está cerrada firmemente con el material de barrera que se tiene que ensayar, no poniéndose en contacto el material de barrera con la esponja embebida en hexano. Se mide la disminución de peso del recipiente. La disminución del peso es una medida del hexano que sale a través de la fase gas a través del material de barrera y, por lo tanto, una medida de la calidad del efecto de barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos. La disminución de peso en gramos se recalcula a 1 m² de superficie de papel y entonces se indica como g/m² d (por día).

Ejemplo 1:

Ensayo comparativo barrera de grasa/barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos

5 Para los polímeros indicados en la Tabla 1 se examinó el efecto de barrera contra grasas y aceites, es decir, contra ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos (barrera de grasa) y la barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos, es decir, contra hidrocarburos volátiles (en lo sucesivo barrera de aceite mineral) según el Ensayo 1. En la Tabla 1 están resumidos los resultados

Tabla 1: efectos de barrera de determinados polímeros

Polímero	Grasa/aceite de ensayo	Barrera de grasa	Barrera de aceite mineral
Poliéster-poliuretano amorfo aromático/alifático	DINP	+ ninguna penetración	- penetración < 4 d
Poliéster-poliuretano parcialmente cristalino alifático	DINP	+ ninguna penetración	- penetración < 4 d
Copolímero MMA/MA/AS Tg aproximadamente 50 °C	DINP ácido oleico	- superficie parcialmente engrasada	+ ninguna penetración
Poliéster-poliuretano parcialmente cristalino aromático/alifático	DINP	+ ninguna penetración	- penetración < 4 d
Lámina de polietileno	DINP ácido oleico	+ ninguna penetración	- penetración < 1 d
Copolímero de S/nBA/AN/AS, Tg 5 °C	ácido oleico	+ ninguna penetración	- penetración < 4 d
Copolímero de S/butadieno/AS, Tg 20 °C	ácido oleico	- completamente engrasada	- ninguna barrera de hexano (Ensayo 2)

10 Los resultados muestran que a partir de revestimientos con efecto de barrera de grasa no se puede deducir una eficacia como barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos.

Ejemplo 2: preparación de dispersiones de polímeros

15 En un reactor, después del lavado con nitrógeno, disponer 450,0 g de agua desmineralizada y 3,0 g de emulsionante (Disponil® LDBS 20, al 20 % en agua). La mezcla en la capa previa se calienta a 70-90 °C. A continuación se añaden 21,43 g de peroxodisulfato sódico (al 7 %) y se agita durante 50 minutos. En el intervalo de 2 horas, dosificar la alimentación de emulsión compuesta de 240,0 g de agua, 26,67 g de emulsionante (Dowfax 2A1, al 45 % en agua) y 600,0 g de mezcla de monómeros de acuerdo con la Tabla 2 al reactor. Después del final de la alimentación de emulsión, continuar polimerizando durante 45 min. Entonces el reactor se enfría a temperatura ambiente.

Contenido de sólidos: aproximadamente 45 %

Tabla 2: composiciones de copolímeros, indicaciones de cantidades en % en peso

Ejemplo	Monómeros	Tg [°C]
A	55 % MA/44 % MMA/1 % AS	aproximadamente 50
B	14 % S/69 % nBA/14 % AN/3 % AS	5

20

Ejemplo 3: ensayo comparativo barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos

Se ensayaron distintos materiales de barrera con el procedimiento de Ensayo 2 con respecto a la calidad del efecto de barrera contra constituyentes de aceite mineral gaseosos. En la Tabla 3 están resumidos los resultados.

Tabla 3: efectos de barrera de determinadas mezclas de polímeros

Ejemplo	Proporción de polímeros A:B [partes en peso]	Valor medio Tg [°C]	Permeación de hexano [g m ² d]
3-1	100:0	aproximadamente 50	209
3-2	90:10	37	62
3-3	80:20	32	5
3-4	75:25	30	12
3-5	70:30	28	31
3-6	60:40	23	62
3-7	0:100	5	268

Los resultados representados gráficamente en la Figura 1 muestran que los ejemplos de acuerdo con la invención 3-2 a 3-6 (mezclas de polímeros) frente a los Ejemplos 3-1 y 3-7 con los polímeros puros presentan propiedades de barrera claramente mejoradas frente a constituyentes de aceite mineral gaseosos.

5

REIVINDICACIONES

1. Envase de papel o cartón, estando fabricado el envase al menos en parte de papel reciclado, cargado con aceite mineral, y presentando el envase al menos una capa de barrera que se puede producir mediante aplicación de una dispersión acuosa de polímeros que contiene una mezcla de al menos dos polímeros A y B, siendo el polímero A un copolímero que se puede preparar mediante polimerización en emulsión a partir de
- 5 (a) uno o varios monómeros principales que están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C1 a C4,
 (b) del 0,1 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido,
 (c) el 0-20 % en peso de acrilonitrilo y
 10 (d) del 0 al 10 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (c),
 siendo la temperatura de transición vítrea del polímero A mayor de +45 °C,
 y siendo la temperatura de transición vítrea del polímero B menor de +10 °C, encontrándose el valor medio calculado a partir de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros individuales en el intervalo de +10 a +45 °C,
 15 pudiéndose encontrar la capa de barrera sobre al menos una de las superficies del envase o pudiendo formar la capa de barrera al menos una de varias capas de un revestimiento de envase multicapa o pudiéndose encontrar la capa de barrera como revestimiento sobre al menos un lado de una bolsa interna que se encuentra en el envase.
2. Envase de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** el copolímero A está formado en al menos el 70 % en peso por los monómeros principales (a).
- 20 3. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los monómeros principales (a) están seleccionados del grupo compuesto por acrilato de metilo y metacrilato de metilo.
4. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el copolímero A se puede preparar a partir de
- 25 (a) del 79,5 al 99,5 % en peso de uno o varios monómeros principales que están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C1 a C4,
 (b) del 0,5 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,
 (c) el 0-20 % en peso de acrilonitrilo y
 30 ningún otro monómero distinto de los monómeros (a) a (c).
5. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el valor medio calculado a partir de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros individuales se encuentra en el intervalo de +15 a +40 °C.
- 35 6. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de transición vítrea del polímero A se encuentra en el intervalo de 46 a 80 °C y la temperatura de transición vítrea del polímero B, en el intervalo de -10 a +9 °C, habiéndose seleccionado la proporción de cantidades de los polímeros A y B de tal manera que el valor medio calculado a partir de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros individuales se encuentra en el intervalo de +15 a +40 °C.
- 40 7. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los monómeros adicionales (d) están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₅ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados distintos de acrilonitrilo, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros.
- 45 8. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la mezcla de polímeros se emplea en combinación con hasta 1 parte en peso de pigmentos en forma de placa sobre 1 parte en peso de polímeros.
9. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento con la mezcla de polímeros tiene una permeabilidad para *n*-hexano gaseoso de menos de 50 g/m² d a 23 °C y un peso de aplicación de 20 a 25 g/m² sobre papel.
- 50 10. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la mezcla de polímeros en la dispersión acuosa de polímeros está contenida en una cantidad del 15 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso.
- 55 11. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el polímero B se puede preparar a partir de

- (a) del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso de monómeros de acrilato que están seleccionados del grupo compuesto de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, preferentemente (met)acrilatos de alquilo C1 a C10;
- 5 (b) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de uno o varios monómeros de ácido, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas;
- (c) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de compuestos vinilaromáticos, por ejemplo, estireno;
- (d) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso de (met)acrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo y
- 10 (e) del 0 al 10 % en peso de monómeros distintos de los monómeros (a) a (d).
12. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga de aceite mineral procede de tintas de impresión y comprende parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles.
- 15 13. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa de barrera se encuentra como revestimiento sobre al menos un lado de una bolsa interna que se encuentra en el envase y el material de la bolsa interna está seleccionado de poliolefinas, preferentemente polietileno o polipropileno orientado.
14. Envase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa de barrera presenta un espesor de 2 a 30 μm .
- 20 15. Procedimiento para la fabricación de un envase de acuerdo con la reivindicación 1, poniéndose a disposición una composición en forma de una dispersión acuosa de polímeros y aplicándose sobre un sustrato de envase o sobre la superficie de una bolsa interna y secándose, conteniendo la dispersión acuosa de polímeros una mezcla de polímeros con las características referidas a la dispersión de polímeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 16. Uso de una dispersión acuosa de polímeros que contiene al menos una mezcla de polímeros con las características referidas a la dispersión de polímeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de una capa de barrera contra constituyentes de aceite mineral volátiles.

Figura 1

