

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 331**

51 Int. Cl.:

**D21H 19/44** (2006.01)

**D21H 19/38** (2006.01)

**C09D 17/00** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010 E 10814222 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2470718**

54 Título: **Nuevos pigmentos minerales tratados para recubrimientos de barrera en base acuosa**

30 Prioridad:

**23.08.2010 US 861626**

**24.08.2009 US 236286 P**

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

**05.10.2015**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)**

**100 Campus Drive**

**Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**MATHUR, SHARAD;**

**BERUBE, RICHARD;**

**FOLMAR, KENNETH W.;**

**SERAFANO, JOHN D.;**

**KHOKHANI, ASHOK;**

**RIGNEY, JENNIFER y**

**GODFREY, JAMES ROYCE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 547 331 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**

Nuevos pigmentos minerales tratados para recubrimientos de barrera en base acuosa

Campo de la invención

5 Esta invención está dirigida a pigmentos de alto desempeño que contienen sistemas de recubrimiento para uso en recubrimientos de barrera en base acuosa. Específicamente, la invención consiste en nuevos pigmentos y sistemas de pigmento y tecnologías de mezcla aplicadas a sistemas de recubrimiento en base acuosa, que suministrarán propiedades deseadas en empaques a base de papel y de cartón.

Fundamento de la invención

10 Los contenedores de fibra de cartón corrugado son usados en muchas aplicaciones de empaque en masa para alta humedad tales como para frutas frescas y productos crudos. Para superar el deterioro conocido en la fuerza de cartón corrugado en servicios de alta humedad, es corriente tratar tales contenedores, o las láminas o impresos de cartón corrugado de los cuales están formados los contenedores, impregnándolos con un material resistente a la humedad.

15 Las aplicaciones pueden incluir también películas para productos alimenticios tales como empaques de galletas y galletas saladas. En estos casos particulares, el objeto del empaque es no sólo retener el contenido, sino también suministrar resistencia a la transmisión de vapor de humedad (desde el ambiente hasta el interior del empaque) la cual de otro modo disminuiría la vida útil de las galletas, galletas saladas o similares contenidas, donde la vida útil es determinada por el tiempo que toman los productos para recoger suficiente humedad para que ya no estén frescos.

20 En aplicaciones para galletas y galletas saladas, por ejemplo, el objeto general de la capa de barrera es mantener sustancialmente afuera la humedad o bajar su ingreso.

25 WO 2010/052571 A2 divulga un papel o cartón reciclable recubierto y un método de fabricación del mismo, que incluye recubrimiento del papel con un recubrimiento acuoso que incluye una emulsión de polímero y un pigmento. Por otro lado, WO 2010/042162 A1, se relaciona con un papel o cartón recubierto y un método de manufactura que incluye recubrimiento del papel con una capa de biopolímero, que incluye un biopolímero y un pigmento. WO 2009/134538 A1 se refiere a una composición de barrera en base acuosa para aplicación sobre papel que incluye a agente ligante polimérico y un relleno particulado. Finalmente, US 4 686 260 A divulga una composición de tinta para impresión a base de agua que contiene un pigmento y una emulsión de polímero que incluye una primera red de polímero que está entrelazada con una segunda red de polímero.

30 En el pasado, se requirieron capas de recubrimiento externo de polietilenos de alta densidad (HDPE) para lograr una resistencia objetivo de transmisión de vapor de humedad (WVTR). La práctica incluyó frecuentemente la adición de una segunda capa de recubrimiento para suministrar otras propiedades deseadas. En HDPE estas fueron frecuentemente relativamente pobres para alcanzar propiedades físicas tales como resistencia al rasgado y/o propiedades mecánicas tales como sellamiento al calor.

35 Típicamente, tales combinaciones tienen como consecuencia costes añadidos y pueden afectar otras propiedades importantes necesarias para la industria del empaque. Por ello, existe una necesidad por una película de barrera a la humedad o contenedor fabricado de modo que el artículo tendrá relativamente baja WVTR combinada con propiedades físicas mejoradas.

Resumen de la invención

40 Esta invención está dirigida a nuevos pigmentos, sistemas de pigmento (incluyendo componentes no clasificados como pigmentos) y formulaciones para uso en un sistema de recubrimiento acuoso aplicado sobre sustratos de celulosa (papel y/o cartón) y que no son de celulosa (poliestireno (PE), ácido poliláctico (PLA), acetato de polivinilo (PVAc), etc.) para impartirles propiedades de barrera. Esta invención está dirigida también a papel o cartón recubierto con un sistema de pigmento en un sistema de recubrimiento acuoso.

45 Una realización de esta invención está dirigida a un método para la preparación de un sistema de recubrimiento en base acuosa, para recubrimiento sobre papel y/o cartón para suministrar barrera a los líquidos, vapor de humedad, aceite y grasa, el cual comprende la mezcla de un sistema de emulsión de polímero o sistema de unión a base natural con un sistema de pigmento, en donde el sistema de recubrimiento comprende el tratamiento superficial de un pigmento antes de la mezcla de sistema de pigmento con el sistema de emulsión de polímero o sistema de unión natural, el cual comprende el tratamiento superficial del pigmento con materiales seleccionados de entre el grupo  
50 consistente en polímeros modificados para que sean hidrófobos, emulsión de resina de estireno-acrílico, emulsiones

de látex de estireno-butadieno, mezclas de emulsiones de látex de estireno acrílico y estireno butadieno, y mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbono.

5 Otra realización de esta invención está dirigida a un sistema de recubrimiento en base acuosa para el recubrimiento sobre papel y/o cartón para suministrar barrera a líquidos, vapor de humedad, aceite y grasa, el cual comprende un sistema de emulsión de polímero o sistema de unión a base natural y un sistema de pigmento, donde el pigmento ha sido tratado superficialmente antes de la mezcla con el sistema de emulsión de polímero o sistema de unión de base natural, en donde el pigmento ha sido tratado superficialmente con materiales seleccionados de entre el grupo consistente en polímeros modificados para que sean hidrófobos, emulsión de resina de estireno-acrílico, emulsiones de látex de estireno-butadieno, mezclas de emulsiones de látex de estireno acrílico y estireno butadieno, y mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbón.

10 De acuerdo con una realización preferida de ellos, el sistema de recubrimiento en base acuosa comprende un sistema de pigmento, un entrelazador, un sistema de emulsión de polímero o de unión de base natural que ha sido transformado en hidrófobo mediante la adición de materiales seleccionados de entre el grupo consistente en silanos, siloxano, mezclas de resina de siloxano / silicona, y sus análogos a base de carbón y, opcionalmente, agente antiespumante, en donde uno o más componentes del sistema de pigmento ha sido tratado superficialmente.

15 De acuerdo con una realización preferida adicional de ella, el sistema de recubrimiento en base acuosa comprende un sistema de pigmento transformado en hidrófobo; un sistema ligante a base acuosa, un agente antiespumante, un agente espesante, y opcionalmente un entrelazador.

20 De acuerdo con una realización preferida de ella, el sistema de recubrimiento en base acuosa comprende un sistema de pigmento en donde un pigmento en el sistema de pigmento ha sido tratado térmicamente antes del tratamiento superficial, con una mezcla de resina de poldimetilsiloxano / silicona de alto peso molecular.

25 Como se usa aquí, el término pigmento se refiere a minerales como es conocido por alguien experto en la técnica, como por ejemplo, caolín, bentonita, mica, talco, atapulgita y zeolita, en su forma natural o sintética y cualquier combinación de ellas. Los sistemas de pigmento se refieren a pigmentos que han sido tratados superficialmente para darles o mejorar propiedades de barrera. El tratamiento superficial comprende varios materiales conocidos por alguien diestro en la técnica, por ejemplo surfactantes, polímeros modificados para que sean hidrófobos, emulsión de resina de estireno-acrílico, emulsiones de látex de estireno-butadieno, mezclas de emulsiones de estireno acrílico y látex de estireno butadieno, y mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbono. El término pigmento y sistema de pigmento pueden ser usados a veces de manera intercambiable, como la persona diestra en la técnica apreciará los términos según se usen en sus respectivos contextos.

30 Como se usa aquí, el término emulsión de polímero o látex incluye materiales tales como emulsión de resina de estireno-acrílico, emulsiones de látex de estireno-butadieno, y mezclas de emulsiones de estireno acrílico y látex de estireno butadieno. Los monómeros adecuados para uso en la producción de sistemas de emulsión para recubrimiento de papel o formulación de unión pueden ser generalmente monómeros etilénicamente insaturados incluyendo estireno, butadieno, acetato de vinilo, ácidos carboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, y (met)acrilonitrilo. Como se usa aquí, una persona diestra en la técnica conoce el término sistema de unión en base natural como, por ejemplo, almidones, proteínas y caseínas. Sistema de emulsión de polímero se refiere a emulsiones de polímero y varios aditivos tales como un agente de entrelazamiento o un antiespumante, que cuando se combinan con un sistema de pigmento hacen el sistema de recubrimiento.

35 Como se usa aquí, el término sistema de emulsión se refiere a varias emulsiones para combinación con el sistema de pigmento, para desarrollar el sistema de recubrimiento. Sistemas de emulsión (también denominados comúnmente como látex) comprenden emulsiones de resina estireno-acrílico, emulsiones de látex de estireno-butadieno, mezclas de emulsiones de estireno acrílico y látex de estireno butadieno, etc. Los monómero adecuados para el uso en la producción de sistemas de emulsión para el recubrimiento de papel o formulaciones de unión, pueden ser generalmente monómeros etilénicamente insaturados incluyendo estireno, butadieno, acetato de vinilo, ácidos carboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, y (met)acrilonitrilo.

40 Como se usa aquí, el término materiales inorgánicos incluye materiales tales como carburos, óxidos y nitruros.

#### Descripción de la invención

50 Esta invención está relacionada con un pigmento y un diseño de sistema de recubrimiento, que hacen de manera significativa más lenta la cinética de transporte de especies objetivo tales como líquidos, vapor de humedad, aceite y grasa. Involucra la manipulación de los atributos físicos de elementos de sistema de recubrimiento acuoso; específicamente, el sistema de pigmento que es usado y/o el sistema de agente ligante que es empleado.

Los atributos físicos deseados en el pigmento tienen que satisfacer por lo menos uno de los siguientes:

- los pigmentos tienen morfología aceptable, apropiada para una aplicación dada.
- área superficial controlada, partículas de morfología diseñada;
- partículas de tamaño ultrafino;

- 5 • partículas altamente porosas que tienen distribución de tamaño de poro y área superficial específicas para la aplicación objetivo de recubrimiento de barrera;

y

- partículas de elevada área superficial.

- 10 El pigmento puede soportar también un proceso de tratamiento térmico y entonces, con o sin el tratamiento térmico, ser sometido a un tratamiento superficial que facilitará la repulsión de agua y/o bajará significativamente la velocidad de difusión de las especies objetivo (alta tensión superficial o ángulo de contacto). Los tratamientos superficiales pueden incluir pero no están limitados a:

- surfactantes estables como estearatos;
- polímeros modificados para que sean hidrófobos tales como polietilenoimina (PSI);

- 15 • las químicas de emulsión de resina de estireno-acrílico;

- las químicas del látex de estireno-butadieno;

- las químicas de mezclas sinérgicas de látex de estireno acrílico y estireno butadieno; y

- tratamientos superficiales que incluyen pero no están limitados a mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbono.

- 20 Típicamente el sistema de pigmento es una pasta estable que puede contener cualquiera de la combinación de pigmentos descritos, así como un dispersante, un antiespumante opcional y un espesante. El dispersante puede ser un látex, almidón o polivinilalcohol (PVAL). Pueden usarse ayudas espesantes naturales tales como almidón o proteína o polímeros sintéticos tales como Sterocoil FS (disponible de BASF Corporation), para espesar/estabilizar el sistema de pigmento.

- 25 La formulación de recubrimiento de barrera consiste en el sistema de pigmento, un agente opcional para reducción de espuma/de desaireación/antiespumante, un agente de entrelazamiento (por ejemplo glixal o AZC), y un agente ligante. El agente ligante puede ser una emulsión de resina de estireno acrílico (SA), un látex de estireno butadieno (látex SB), PVAL, almidón, proteína y una combinación de ellos, que adicionalmente puede contribuir también a las propiedades de barrera.

- 30 Para ilustrar adicionalmente la presente invención, se dan abajo varios ejemplos. A través de estos ejemplos, así como en el resto de la especificación y reivindicaciones, se hicieron y evaluaron una variedad sistemas de recubrimiento. Estos sistemas contienen tanto látex como sistemas de pigmento (a menos que se especifique de otro modo). La resistencia al agua de los recubrimientos fue medida usando el método de Cobb descrito por el método TAPPI T 441.

### 35 **Ejemplo 1 - emulsión de resina de estireno acrílico / recubrimientos de caolín**

- 40 Se desarrollaron ocho sistemas de pigmento a base de caolín y se probaron en un sistema de recubrimiento compuesto por 50 partes (base seca) de emulsión de látex de estireno acrílico (SA), 50 partes de sistema de pigmento (base seca) y 0.001% de antiespumante. El SA utilizado en esta fase de prueba fue una mezcla de emulsiones disponibles comercialmente de resina de estireno acrílico producida por BASF Corporation. Se caracteriza por un contenido de sólidos de 46% en peso, un pH de 8.3, un número ácido de 75 y un Tg(C) de 19. Fue diseñado para dar buena resistencia al agua y grasa en empaque de alimentos.

Se pesaron la emulsión SA y antiespumante (Octafoam DFI - 51 por Hi Mar Specialty Chemicals) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se mezclaron con un mezclador ajustado a una cuchilla de dientes de sierra. Se

elevó continuamente la velocidad de mezcla hasta que se creó un vórtice en el asta del agitador. Se añadió gradualmente el sistema de pigmento al vórtice de líquido. Una vez se hubo terminado la adición, se incrementó la velocidad del mezclador hasta 1200 rpm y se dejó dispersar el sistema de recubrimiento por 10 minutos. El tamaño total de la muestra era aproximadamente 100 g. El objetivo de sólidos del sistema de recubrimiento se fijó en 59.0 por ciento.

Para propósitos de esta invención, en la tabla 1 (abajo) se describe una realización de los pigmentos/sistemas de pigmento usados en este estudio. En el estudio se usaron dos pigmentos de caolín disponibles comercialmente. El pigmento de caolín es plano, tiene un tamaño de partícula de 50% por peso más fino que 2 micrómetros, el cual es denominada aquí como caolín grueso. El producto fue secado inicialmente en un estado floculado (3.2 de pH) y entonces se dispersó en agua con hidróxido de sodio hasta un pH de 7.0. Se sometió esta pasta a tratamiento superficial. El pigmento fino de caolín es plano, tiene un tamaño de partícula de 90% en peso más fino que 2 micrómetros y una relación de aspecto intermedia. El producto fue secado inicialmente en un estado floculado (pH 3.2).

Los tratamientos superficiales incluyeron en el estudio:

- 15 • Tratamiento A: se usó una mezcla de emulsiones SA disponibles comercialmente (obtenibles de BASF Corporation). La composición fue formulada para resistencia especial a la grasa, para dar rigidez superficial usando un proceso conocido por el artesano entrenado. El producto resultante tenía un pH de 7.3, un Número Ácido de 108 y un Tg(C) de 14.0. Se añadió 1.0 por ciento en peso de la emulsión SA al caolín.
- 20 • Tratamiento B: Se usó una emulsión de polietileno/cera de parafina, de pequeño tamaño de partícula, muy baja en VOC (BASF Corporation) diseñada para derramamiento de agua, liberación de calor y bajo COF aceptada por FDA. El producto tenía un pH de 9.0, Número Ácido de 56, y un Tg(C) de 0.08. Se añadió al caolín 1.0 por ciento en peso de la emulsión de poliestireno/cera de parafina.
- 25 • Tratamiento C: Una emulsión SA que forma película suave, para propósito general (BASF Corporation) para uso en tintas para flexo y grabado a base de agua sobre películas y láminas flexibles. El producto tenía un pH de 8.3, Número Ácido de 50, y un Tg(C) de -30. Se añadió al caolín 1.0 por ciento en peso de la emulsión SA.
- Tratamiento D: Se usó una emulsión de acrílico que forma película suave (disponible de BASF Corporation) que suministra formación de película, excelente resistencia al frotamiento, resistencia al agua y grasa. El producto tenía un pH de 8.3, Número Ácido 50, y un Tg(C) de -16. Se añadió al caolín 1.0 por ciento en peso de la emulsión de acrílico.
- 30 • Tratamiento E: Se usó una polietilenimina (PEI) (MW = 800 g/mol) experimental transformada en hidrófoba, modificada con adición de 20% de ácido láurico (MW = 1550 g/mol). Se añadió al caolín 0.5 por ciento en peso de la PEI (seco sobre base seca).
- 35 • Tratamiento F: Se usó una polietilenimina (PEI) (MW = 5000 g/mol) experimental transformada en hidrófoba, modificada con adición de 20% de ácido esteárico (MW = 9660 g/mol). Se añadió al caolín 0.5 por ciento en peso de la PEI (seco sobre base seca).

Tabla 1

B caolín grueso/ Tratamiento A
C caolín grueso / Tratamiento B
D caolín grueso / Tratamiento C
E caolín grueso / Tratamiento D
F caolín grueso / Tratamiento E
G caolín grueso / Tratamiento F
H caolín fino/ Tratamiento E

## ES 2 547 331 T3

Los recubrimientos fueron aplicados sobre un papel kraft, con características descritas en la Tabla 2.

Tabla 2 - Características del papel Kraft

Peso base (g/m <sup>2</sup> )	100
Rugosidad (mm)	7.3
Permeabilidad Bendtsen	4464

5 El papel kraft seleccionado tenía una permeabilidad relativamente alta. Como tal, se aplicó un recubrimiento base de una mezcla de emulsiones SA comercialmente disponibles a cada lámina de kraft que iba a ser recubierta. El producto mezclado tenía un pH de 8.3, el Número Ácido era 75 y tenía un Tg(C) de 19.0. Ésta primera capa fue aplicada con una barra #2 Meyer (barra envuelta con alambre) sobre un equipo de recubrimiento K y secada por 1 minuto a 50 °C. El peso del recubrimiento resultante fue 3.0 g/m<sup>2</sup> de recubrimiento seco.

10 Cada sistema de recubrimiento experimental fue aplicado a la lámina base de kraft recubierta previamente, con una barra Meyer #3 y secado por 1 minuto a 50 °C buscando un peso de recubrimiento de 13.0 g/m<sup>2</sup> de recubrimiento seco. Se permitió entonces que las láminas de prueba se equilibraran a temperatura y una humedad ambiente constantes a 25.5°C y 40% H. R., antes de la prueba.

15 El control para estas pruebas fue preparado mediante recubrimiento del mismo papel kraft, dos veces con la mezcla de emulsión SA usada para cubrir previamente el papel kraft base. Esto dio el mismo peso total seco de recubrimiento que fue aplicado a las muestras experimentales se contenían 50 por ciento en peso de pigmento en sistemas de recubrimiento.

20 Las propiedades de barrera al agua fueron evaluadas realizando la prueba de Cobb, de acuerdo con el método TAPPI T 441, con un área de prueba de 100 cm<sup>2</sup> y un tiempo de prueba de 2 minutos. Para resumir, se corta un círculo de 100 cm<sup>2</sup> de lámina recubierta y se pesa al 0.0001 g. Se colocó la muestra entonces en una plantilla de prueba recubierta en su lado superior y se colocó una pieza metálica anular sobre ella. se colocaron 100 mL de agua dentro del anillo y se dejó reposar por 2 minutos. En ese momento, se retiró el agua, se retiró la pinza y se secó la superficie con papel absorbente y un peso controlado, y se pesó nuevamente la muestra. El "valor Cobb " es una medida de qué tanta agua ha sido absorbida por la muestra y se calcula mediante la ecuación:

$$\text{Cobb} = (\text{masa}_{\text{después de remojar}} - \text{masa}_{\text{inicial}}) / \text{área}$$

25 Los resultados se reportan en unidades de g/m<sup>2</sup>. Bajos valores de Cobb indican mayor resistencia al agua.

En esta ronda de pruebas, se midieron tres muestras de cada sistema de recubrimiento. Los resultados de la prueba de Cobb son resumidos abajo en Tabla 3.

Tabla 3 resistencia al agua – Cobb de 2 minutos

ID	Composición de muestra	Cobb 2 min (g/m <sup>2</sup> )
B	caolín grueso/ tratamiento A	4.3
C	caolín grueso/ tratamiento B	13.1
D	caolín grueso/ tratamiento C	5.9
E	caolín grueso/ tratamiento D	19.2
F	caolín grueso/ tratamiento E	13.9
G	caolín grueso/ tratamiento F	6.2

ID	Composición de muestra	Cobb 2 min (g/m <sup>2</sup> )
H	Caolín fino/ tratamiento E	44.4
Control	Mezcla de emulsión de recubrimiento previo SA	66.0

Los sistemas de recubrimiento B, C, D, F, y G ofrecieron la mejora más significativa en Cobb y fueron estadísticamente mejores que el control. Para los propósitos de esta invención, todos los pigmentos en el sistema de pigmento son considerados gruesos y planos. Se observaron también sinergias cuando para el tratamiento superficial se usó una emulsión de resina de estireno acrílico. El proceso de tratamiento superficial fue de importancia significativa. Aquí, el pigmento de caolín fue mezclado primero con la emulsión SA para formar una pasta (15 a 60 por ciento de sólidos). Se secó entonces la pasta tanto para encapsular como para anclar el tratamiento a la superficie del pigmento. Esto permitió a las propiedades físicas únicas de un sistema de pigmento asumir características químicas del recubrimiento de resina SA.

Un segundo hallazgo inesperado fue la facilidad con la cual los pigmentos de caolín tratados para que sean hidrófobos, pueden dispersarse para dar emulsiones de resina de estireno acrílico. No se requirió suministro extensivo de trabajo (corte) o manipulación con temperatura, para efectuar la formación de una pasta estable. Tampoco hubo evidencia de interacción química durante el proceso de mezcla. En resumen, los recubrimientos correctamente formulados pueden ser pigmentados para dar resistencia mejorada al agua.

Existe un abanico de emulsiones de resina de estireno acrílico (SA) disponibles en el mercado. Los factores de desempeño diseñados en la emulsión Tg(C), Número Ácido, viscosidad, etc.) pueden influenciar fuertemente los factores de desempeño de barrera de un sustrato recubierto dado. Para demostrar adicionalmente la viabilidad de los hallazgos del Ejemplo 1, se repitió el estudio con recubrimientos preparados usando emulsión de resina de estireno acrílico Epotal S 440 de BASF Corporation. Epotal S 440 es una emulsión que forma película suave diseñada para el contacto directo con alimentos. El producto tiene un pH de 8.0, Número Ácido de 64, y un Tg(C) de -27.

### **Ejemplo 2 - Recubrimientos con sistema de pigmento de caolín tratado y Epotal S 440**

Durante este estudio se prepararon y analizaron once muestras de recubrimiento a base de caolín.

Tratamientos superficiales incluidos en el estudio:

- Tratamiento A: Se usó una mezcla de emulsiones SA disponibles comercialmente, de BASF Corporation. El producto tenía un pH de 7.3, Número Ácido de 108 y un Tg(C) de 14.0. Se añadió 1.0 por ciento en peso de este producto al caolín.
- Tratamiento B: Una emulsión de poliestireno/cera de parafina comercialmente disponible (BASF Corporation) de pequeño tamaño de partícula, muy bajo VOC, diseñada para derramamiento de agua, liberación de calor y bajo COF aceptada por FDA. El producto tenía un pH de 9.0, Número Ácido de 56, y un Tg(C) de 0.08. Se añadió 1.0 por ciento en peso de este producto al caolín.
- Tratamiento C: Se usó una emulsión SA que forma película suave, para propósito general, disponible comercialmente (BASF Corporation) para uso en tintas para flexo y grabado a base de agua sobre películas y láminas flexibles. El producto tenía un pH de 8.3, Número Ácido de 50, y un Tg(C) de -30. Se añadió 1.0 por ciento en peso de este producto al caolín.
- Tratamiento D: Se usó una emulsión de acrílico que forma película suave disponible comercialmente de (BASF Corporation) que suministra formación de película, excelente resistencia al frotamiento, resistencia al agua y grasa. El producto tenía un pH de 8.3, Número Ácido 50, y un Tg(C) de -16. Se añadió al caolín 1.0 por ciento en peso de la emulsión de acrílico.
- Tratamiento E: Se usó una polietilenimina (PEI) (MW = 800 g/mol) experimental transformada en hidrófoba, modificada con adición de 20% de ácido láurico (MW = 1550 g/mol). Se añadió al caolín 0.5 por ciento en peso de la PEI (seco sobre base seca).

• Tratamiento F: Se usó una polietilenimina (PEI) (MW = 5000 g/mol) experimental transformada en hidrófoba, modificada con adición de 20% de ácido esteárico (MW = 9660 g/mol). Se añadió al caolín 0.5 por ciento en peso de la PEI (seco sobre base seca).

5 • Tratamiento H. Sustituyentes que transforman en hidrófobo al siloxano, disponibles comercialmente (de Momentive Performance Materials). Se añadió 2.0 por ciento en peso de este producto al caolín.

10 Se usó el pigmento de caolín grueso, plano, hidratado, descrito en el Ejemplo 1 en nueve de los sistemas de pigmento para este estudio. La muestra B, Translink 37, es un caolín calcinado disponible comercialmente, que ha sido tratado superficialmente con la química a base de siloxano que transforma en hidrófobo. Este pigmento de BASF no tiene una morfología plana o gruesa. En la muestra P, la química de dispersión del pigmento de caolín grueso, plano, hidratado fue modificada para incluir un poliacrilato de sodio (peso molecular en el rango de 3500).

Los recubrimientos probados en este reporte comprendían 50% de sistema de pigmento (base seca), 50% de Epotal S 440 (sobre base húmeda), y 0.1 partes de antiespumante Octafoam DFI - 51 de Hi Mar Specialty Chemicals. Los sólidos objetivo del recubrimiento fueron 59.0%. Epotal S 440 tenía un contenido de sólidos de 49.4 % en peso, de modo que el peso total de la emulsión era 20.24 partes.

15 Se pesaron el Epotal S 440 y el antiespumante dentro de un pequeño vaso de precipitados de acero inoxidable y se mezclaron con un mezclador Dispermat ajustado a una cuchilla con dientes, a una velocidad relativamente baja en el inicio. Se añadió gradualmente el sistema de pigmento dentro del vórtice, y una vez se hubo añadido la cantidad total, se incrementó la velocidad de mezcla a 1200 rpm y se continuó la mezcla por 10 minutos. También fue necesario añadir algo de agua a estas muestras para mantener una viscosidad que permitiera el trabajo, de 1000 cps. El tamaño total de muestra fue de aproximadamente 100 g. Los pigmentos usados en este estudio se describen abajo:

Tabla 4

B	Translink 37
C	caolín grueso no tratado
D	caolín grueso / tratamiento H
F	caolín grueso / tratamiento A
G	caolín grueso / tratamiento B
H	caolín grueso / tratamiento C
I	caolín grueso / tratamiento E
J	caolín grueso / tratamiento F
K	poliacrilato de sodio disperso caolín grueso no tratado

Con la excepción de C y K, todos los pigmentos de caolín fueron tratados superficialmente.

25 Todas las muestras de pigmento dispersaron fácilmente y demostraron buena estabilidad de anaquel. Algunas desplegaron algo de sinéresis con pigmento suavemente sedimentado, que mediante agitación volvió fácilmente a la dispersión. Sin embargo, el recubrimiento hecho con sistema de pigmento D tuvo una capa de pigmento firmemente sedimentada en el fondo, la cual requirió de alguna energía para agitarla y sacudirla de vuelta a la fase líquida - una característica de muestras bien dispersas.

30 Los recubrimientos fueron probados sobre papel kraft, con las características descritas en la Tabla 5:

Tabla 5

Peso base (g/m <sup>2</sup> )	100
Rugosidad (mm)	7.3
Permeabilidad Bendtsen MI/min	4464

- 5 Dado que el papel tenía una permeabilidad relativamente alta, se diluyó primero una cobertura base de Eptal S440 a 31 % de sólidos y se aplicó a cada lámina antes del recubrimiento experimental. La primera capa fue aplicada con una barra Meyer #2 sobre el aparato de recubrimiento K, y se secó por 1 minuto a 50°C, dando un peso de recubrimiento seco de 3.0 g/m<sup>2</sup>. Cada recubrimiento experimental fue aplicado entonces con una barra Meyer #3 y se secó por 1 minuto a 50°C, dando un peso de recubrimiento seco de 13.0 g/m<sup>2</sup>. Se dejó que las mejores láminas se equilibraran en un ambiente de humedad y temperatura constante a 25.5 ° C y 40% H.R. Antes de hacer la prueba.
- 10 Se generó el control de los recubrimientos pigmentados usando 100% de Eptal S 440 no diluido, el cual de manera conveniente tenía el mismo contenido de sólidos que los recubrimientos pigmentados. Las láminas de control de kraft fueron recubiertas primero con una base con Eptal S 440 diluido y luego recubiertas (un recubrimiento) con la emulsión no diluida equivalente a 13.0 gm<sup>2</sup> de recubrimiento seco.

Los resultados de la prueba de Cobb se resumen abajo en la Tabla 6.

15 Tabla 6 - Resistencia al agua vs. Sistema de pigmento

ID	Composición de muestra	2 min Cobb g/m <sup>2</sup>
B	Translink 37	1.4
C	Caolín grueso no tratado	7.5
D	Caolín grueso / tratamiento H	3.0
F	Caolín grueso / tratamiento A	2.1
G	Caolín grueso / tratamiento B	2.4
H	Caolín grueso / tratamiento C	2.1
I	Caolín grueso / tratamiento E	1.5
J	Caolín grueso / tratamiento F	1.0
K	Poliacrilato de sodio disperso caolín grueso no tratado	6.3
L	Control - 100% Eptal S 440	3.9

- 20 Todos los sistemas de recubrimiento que contenían sistema de pigmento tratado superficialmente superaron en desempeño al control. El desempeño del pigmento B, Translink 37, apunta a la conclusión de que, una vez tratado superficialmente, el caolín calcinado puede ser usado efectivamente en aplicaciones de barrera al agua. Éste es un hallazgo significativo en el desarrollo de sistemas de recubrimiento con barrera al agua.

- 25 En este estudio se confirmó el beneficio de usar la emulsión de resina de estireno acrílico empleada como tratamiento superficial. Los valores Cobb de los dos sistemas de recubrimiento que contenían morfología gruesa y plana no tratada (recubrimientos C y K) fueron más pobres que el control de Eptal S 440 (recubrimiento L). Los valores Cobb del mismo pigmento de caolín cuando fue tratado superficialmente con emulsión de resina de estireno acrílico (recubrimientos F, G, y H) fueron todos mejores que el recubrimiento de control de Eptal S 440.

Cuando se comparan los resultados de los Ejemplos 1 y 2, los impactos de los sistemas de pigmento son similares. Cuando se comparan emulsiones de resina de estireno acrílico, el Epotal S 440 hace recubrimientos mucho más resistentes al agua. Esto podría deberse al menor Tg(C) de Epotal S 440 (-27°C vs. 19°C), en la medida en que cuando se secan, los polímeros más suaves tienden a formar películas más continuas.

**5 Ejemplo 3 - Emulsiones de resina de estireno acrílico que adquieren hidrofobicidad**

Los Ejemplos 1 y 2 demostraron la facilidad con la cual los pigmentos tratados superficialmente para que sean hidrófobos podrían dispersarse en emulsión de resina de estireno acrílico. Se condujeron subsecuentemente un número de estudios, para determinar si este hallazgo podría ser extendido para desarrollar un método para transformar en hidrófoba una emulsión de resina de estireno acrílico, en lugar de tratar superficialmente el componente de pigmento del sistema de recubrimiento de barrera. Se usaron tratamientos superficiales hidrófobos con silano, siloxano, y resina de poldimetilsiloxano / silicona con Epotal s 440 y otras emulsiones comercialmente disponibles de resina de estireno acrílico de BASF Corporation.

En la Tabla 7 (abajo), se trató Epotal S 440 con cantidades crecientes de sustituyentes de poli-dimetil siloxano que transforman en hidrófobo, disponibles comercialmente de Momentive Performance Materials. El tratamiento fue añadido al Epotal S 440 bajo agitación suave a temperatura ambiente. No se observó evidencia de una reacción química durante el proceso de tratamiento.

Se recubrió entonces una base de cartón comercialmente disponible no recubierta de MeadWestvaco. Se dejó que las láminas de pruebas se equilibraran en un ambiente de temperatura y humedad constantes a 25.5°C y 40% H.R. y se sometieron entonces a la prueba de Cobb (método TAPPI T441). Los datos demuestran claramente el beneficio del método de tratamiento.

Tabla 7

ID de muestra	Peso de recubrimiento (g/m <sup>2</sup> )	30 minutos promedio de Cobb g/m <sup>2</sup>
Inventario de base cruda	0.0	80.65
Control J3030	20.2	5.10
Joncryl 3030 con 0.25 partes de química que transforma en hidrófobo.	19.6	7.10
Joncryl 3030 con 0.50 partes de química que transforma en hidrófobo	21.0	9.80
Joncryl 3030 con 0.75 partes de química que transforma en hidrófobo	20.2	7.55
Joncryl 3030 con 1.0 partes de química que transforma en hidrófobo	20.3	3.70
Joncryl 3030 con 1.25 partes de química que transforma en hidrófobo	20.4	3.70
Joncryl 3030 con 1.50 partes de química que transforma en hidrófobo	19.1	4.10
Joncryl 3030 con 1.75 partes de química que transforma en hidrófobo	19.4	3.00
Joncryl 3030 con 2.0 partes de química que transforma en hidrófobo	20.5	3.65

**Ejemplo 4: Sistemas de recubrimiento comparados tanto para velocidad de transmisión de agua como de vapor de agua.**

Se condujeron una serie de evaluaciones para probar los sistemas de recubrimiento resistente al agua, para recubrimientos de barrera al vapor de agua. En este ejemplo se evaluaron tres emulsiones de resina de estireno acrílico y dos sistemas de pigmento a base de caolín. Los sistemas de unión seleccionados fueron:

- Eptal S 440: una emulsión SA que forma una película suave, comercialmente disponible, diseñada para contacto directo con alimentos. El producto tenía un pH de 8.0, Número Ácido de 64, y un Tg(C) de -27° C.
  - Emulsión de resina A: una emulsión de polímero acrílico RC híbrido de alto desempeño, a base de agua, ofrecida por BASF Corporation. Típicamente tiene 40% de sólidos, y fue usada como se recibió. Sus Tg(C) fueron 15° C. y 80° C con un tamaño promedio de partícula obtenido a partir de PCS de 163 nm. Ésta emulsión ofreció propiedades de resistencia mejoradas y bajo COF.
  - Copolímero A: una dispersión acuosa de copolímero de butil acrilato y estireno ofrecida comercialmente por BASF Corporation. Su uso objetivo son adhesivos para masilla para azulejo cerámico, capas base y otros aditivos para construcción. Los beneficios incluyen buena resistencia al agua y fuerza.
- 10 El sustrato de recubrimiento era una lámina kraft peso pesado. La curva de las láminas y de diferencia en comportamiento frente a la formación de gotitas de agua entre los diferentes lados de las láminas, sugiere que ella había soportado algún tipo de tratamiento superficial. Otras características son descritas abajo en la Tabla 8.

Tabla 8 - Propiedades de papel base

	Calibre	385 µm
15	Peso base	260 g/m <sup>2</sup>
	Rugosidad	8.95 µm
	Permeabilidad - Gurley	66.7 segundos
	Permeabilidad - Bendtsen	178.2 ml/min

20 Los pigmentos se limitaron a caolín que era grueso y plano (descrito en los Ejemplos 1 y 2) que fue secado en un estado floculado (pH 3.2) y Translink 37. Los sistemas de recubrimiento fueron hechos mediante mezcla de los pigmentos dentro del sistema objetivo de unión, con una pequeña cantidad de antiespumante (menos de 0.20 partes) y suficiente agua para llevar el recubrimiento a 50% de sólidos en peso. La relación de pigmento a agente ligante (P/B) en el recubrimiento fue de 1:1.

25 Los sistemas de recubrimiento fueron preparados pesando el sistema de agente ligante y antiespumante (Octafoam DFI - 51 de Hi Mar specialty Chemicals) dentro de un pequeño vaso de precipitados. El contenido del vaso de precipitados fue agitado con un mezclador Dispermat ajustado a una cuchilla con dientes de sierra. Se elevó continuamente la velocidad de mezcla hasta que se creó un vórtice en el asta del agitador. El sistema de pigmento fue añadido gradualmente dentro del vórtice, y una vez se hubo añadido la cantidad total, se incrementó la velocidad de mezcla a 1200 rpm y se dejó mezclar la pasta por 10 minutos. El tamaño total de muestra fue de 30 aproximadamente 100 g. El objetivo de sólidos del sistema de recubrimiento era 59.0 por ciento.

35 Los recubrimientos fueron aplicados con barras envueltas con alambre, elegidas para dar el peso objetivo de recubrimiento seco. Para alcanzar un peso de recubrimiento de 10 g/m<sup>2</sup> con recubrimientos de 50% de sólidos, se usó un aplicador de barra K3. Se secaron las láminas recubiertas en el horno a 50 °C por 1 minuto. Para un peso de recubrimiento seco de 30 g/m<sup>2</sup>, se aplicaron los sistemas de recubrimiento a base de Eptal S 440 y copolímero A, en 2 recubrimientos; primero con la barra K3, seguido por 1 minuto en el horno, después otro recubrimiento con la barra K5. El sistema de recubrimiento basado en emulsión de resina A no pudo ser recubierto. Ellos fueron aplicados en un paso sencillo con la barra K7. La prueba inicial de Cobb en algunas de las láminas mostró una gran dependencia de las propiedades como una función del tiempo de secado, por ello, se dejó que las láminas recubiertas con 30 g/m<sup>2</sup> secaran en el horno a 50 °C por aproximadamente 2 horas.

40 Se probó la resistencia al agua de los recubrimientos con el método de Cobb, descrito por TAPPI T 441. Se usó un área de prueba de 100 cm<sup>2</sup>, pero en este caso el tiempo de prueba fue de 30 minutos en lugar de 2 minutos. Se midió la MVTR en el Sistema de Medición de Permeación al Vapor de Agua MOCON Permatran - W. Este instrumento mide la tasa de transmisión de vapor de agua a través de un sustrato, manteniendo la atmósfera a un lado de la muestra a una humedad relativa constante, mientras inunda el otro lado con una corriente de nitrógeno seco. El nitrógeno fluye más allá del sustrato y entonces va a un detector IR el cual mide cuánta agua ha sido recogida por el gas. La permeabilidad de la base de papel no recubierto era demasiado alta para permitir mediciones MVTR con el Sistema de Medición de Permeación al Vapor de Agua MOCON Permatran - W. La cantidad de vapor de agua que atravesó superó el detector del instrumento. La MVTR de esta muestra fue medida alternativamente con el método de la taza (ASTM D 1653).

## ES 2 547 331 T3

La Tabla 9 denota los datos de 30 minutos de Cobb tanto a pesos de recubrimiento de 10 g/m<sup>2</sup> como de 30 g/m<sup>2</sup>. La Tabla 10 denota valores MVTR a peso de recubrimiento de 30 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 9 – Datos de 30 minutos de Cobb

Recubrimiento	30 minutos de Cobb con peso de recubrimiento seco de 10 g/m <sup>2</sup>	30 minutos de Cobb con peso de recubrimiento seco de 30 g/m <sup>2</sup>
Epotal S 440	11.6	NA
Epotal S 440 / Translink 37	11.5	3.6
Epotal S 440 /caolín grueso	55.6	16.6
Copolímero A	77.1	3.4
Copolímero A / Translink 37	37.7	3.5
Copolímero A /caolín grueso	96.3	56.4
Emulsión de resina A	12.9	0.0
Emulsión de resina A / Translink 37	35.6	7.5
Emulsión de resina A /caolín grueso	47.3	5.4
Sustrato sin cubrir	104.3	

- 5 Los datos mostraron que el incremento del peso de recubrimiento mejora la resistencia al agua de la lámina recubierta. En general, para una relación de pigmento a agente ligante de 1:1, el caolín grueso, plano, no tratado no suministra el mismo nivel de resistencia al agua que la resina 100%. Sin embargo, generalmente Translink 37 tiene un efecto benéfico o comparable sobre la resistencia al agua, dependiendo de la resina usada con él. Translink 37 y Epotal S 440 a 10 g/m<sup>2</sup> tienen resistencia al agua comparable con Epotal s 440 100% y emulsión de resina A 100%.
- 10 Ella es significativamente mejor que el copolímero A 100%. La combinación de caolín grueso plano y emulsión de resina A a 30 g/m<sup>2</sup> tiene desempeño excepcional. Este mayor peso de recubrimiento, sin embargo, podría probar ser no económico en la práctica de manufactura. La elección de uso de un sistema relleno/extendido tiene que ser ponderada contra la necesidad potencial de incrementar el peso de recubrimiento, para lograr las propiedades deseadas. El Joncryl 3030 / Translink 37 dio resultados que harían este sistema viable para aplicaciones que
- 15 requieren alto nivel de resistencia al agua.

Para pruebas de MVTR, se probaron las láminas recubiertas con 30 g/m<sup>2</sup> de peso de recubrimiento seco, bajo condiciones tropicales, de 38 °C y 90% de humedad relativa.

Tabla 10 - Resultados de prueba MVTR

Recubrimiento	MVTR bajo condiciones tropicales y peso de recubrimiento seco de 30 g/m <sup>2</sup>
Epotal S 440	409.5
Epotal S 440 / Translink 37	830.9
Epotal S 440 /caolín grueso	277.2
Copolímero A	467.8

Recubrimiento	MVTR bajo condiciones tropicales y peso de recubrimiento seco de 30 g/m <sup>2</sup>
Copolímero A / Translink 37	608.9
Copolímero A /caolín grueso	330.1
Emulsión de resina A	227.2
Emulsión de resina A / Translink 37	1204
Emulsión de resina A /caolín grueso	442.1
Sustrato sin cubrir	1439.7

En prueba de MVTR, Translink 37 parece no suministrar efectos benéficos respecto a los agentes ligantes solos. El pigmento de caolín grueso, plano demuestra un efecto benéfico sobre la resistencia a la transmisión del vapor, cuando se combina con Epotal S 440 y copolímero A, pero no con emulsión de resina A. Puede concluirse que pueden ser necesarias diferentes formulaciones de recubrimiento para alcanzar propiedades deseadas de resistencia al agua líquida y de barrera al vapor de agua. Para mejorar la resistencia al agua, un caolín tratado para que sea hidrófobo parece tener el mejor trabajo cuando se combina con la resina correcta como Epotal S 440. Para la resistencia a la transmisión de vapor, parece requerirse un pigmento que suministra tortuosidad, es decir incrementa la ruta recorrida por el vapor en la medida en que penetra y pasa a través del recubrimiento. El pigmento de caolín grueso, plano usado en este estudio parece suministrar el empaque compacto de partículas necesario y cuando se usa con la resina adecuada, puede mejorar MVTR.

#### **Ejemplo 6 - efecto dispersante de mezclas de silanos, siloxanos, y resina de poli-siloxano / silicona sobre emulsiones de resina de estireno acrílico**

Durante la evaluación de los beneficios de sistemas de pigmento tratado superficialmente para que sean hidrófobos, en aplicaciones de barrera de agua, un hallazgo inesperado fue que tratamientos con silanos, siloxano, y resina de poli-siloxano / silicona tienen un efecto dispersante benéfico sobre emulsiones de resina de estireno acrílico. La menor viscosidad de sistema de recubrimiento resultante ofrece múltiples beneficios – siendo el principal la habilidad para incrementar la carga de sistema de pigmento, con aceptables capacidades de formación de película. Ella suministra también un grado de libertad necesario para incluir aditivos que mejorarán la eficiencia del recubrimiento y la calidad de la superficie de la película.

La Tabla 11 demostró los beneficios de esta viscosidad de sistema de dispersión/recubrimiento. Aquí, el pigmento de caolín grueso y plano citado antes fue secado en estado floculado (pH 3.2) y fue transformado en hidrófobo mediante tratamiento superficial con un tratamiento de siloxano que transforma en hidrófobo disponible comercialmente (hasta 2.0 por ciento en peso) suministrado por Momentive Performance Materials. Para comparación, se dejó sin tratar el mismo pigmento de caolín y fue también transformado en hidrófobo mediante tratamiento superficial con estearato de magnesio (hasta 3.0% en peso). El Epotal S 440 fue seleccionado como el componente de agente ligante de los sistemas de recubrimiento.

Los sistemas de recubrimiento fueron preparados pesando el Epotal S 440 y antiespumante (Octafoam DFI -51 de Hi Mar Specialty Chemicals) dentro de un pequeño vaso de precipitados. Se mezcló el contenido del vaso de precipitados con un mezclador Dispermat ajustado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de mezcla fue elevada continuamente hasta que se creó un vórtice en el asta del agitador. Se añadió gradualmente el sistema de pigmento dentro del vórtice, y una vez se hubo añadido la cantidad total, se elevó la velocidad de mezcla a 1200 rpm y se dejó mezclando la pasta por 10 minutos. El tamaño total de la muestra fue de aproximadamente 100 g. El objetivo de los sólidos del sistema de recubrimiento fue de 59.0 por ciento. Se midió la viscosidad Brookfield inicialmente y después de 24 horas, para calcular el potencial que tiene el aire arrastrado de sesgar los resultados, como se vio con el tratamiento con siloxano.

Tabla 11

Sistema de recubrimiento	Epotal S 440	Epotal S 440 / Caolín grueso 1:1	Epotal S 440 / caolín grueso + siloxano 1:1	Epotal S 440 / caolín grueso + estearato de magnesio 1:1
Sólidos de sistema de recubrimiento	46.0%	58.3%	59.0%	59.0%
Viscosidad inicial Brookfield No.3 @ 20 rpm	1200 cps.	2100 cps.	1650 cps.	2300 cps.
Viscosidad 24 horas Brookfield No.3 @ 20 rpm	1250 cps.	2300 cps.	625 cps.	2550 cps.

Los beneficios de dispersión vistos con el tratamiento superficial de siloxano aplican a un rango de fluidos reactivos de silicona. Se probaron mezclas de sustituyente de silano (es decir vinil-tris(2-metoxietoxi)silano), siloxanos y polidimetilsiloxano /resinas de silicona . Para alguien con experiencia en la técnica, debería ser fácilmente aparente que este hallazgo puede ser extendido a las químicas de los análogos a base de carbón, así como otros compuestos que exhiben características similares de desempeño. Este beneficio de dispersión fue visto en el rango de emulsiones de resina de estireno acrílico, hasta ahora probadas en aplicaciones de barrera al agua.

**Ejemplo 7: incorporación eficiente de sistemas de pigmento que transforman en hidrófobo en látex de estireno butadieno**

Durante el desarrollo de nuevos sistemas de recubrimiento con barrera al agua, la industria sugirió una necesidad por un sistema de revestimiento a base de látex de estireno butadieno. Como se estableció en los ejemplos mencionados previamente, un sistema de revestimiento de barrera contra el agua altamente eficiente contiene un sistema de pigmento transformado en hidrófobo o una emulsión de resina de estireno acrílico transformada en hidrófoba. Para aquellos diestros en la técnica, un pigmento transformado en hidrófobo no puede dispersarse fácilmente en un látex de estireno butadieno a base de agua. Para solucionar esta necesidad en el mercado, se ha desarrollado un nuevo método de incorporación de sistema de pigmento, el cual capitaliza el efecto mejorado de dispersión de fluidos reactivos de silicona tales como mezclas de silanos, siloxano, y poli-siloxano / resina de silicona en emulsiones de resina de estireno acrílico. (Ejemplo 6). Se añadió primero el sistema de pigmento transformado en hidrófobo a una emulsión de resina de estireno acrílico. Se dispersó entonces este sistema fácilmente dentro del látex de estireno butadieno.

Los datos en la Tabla 12 demuestran el desempeño de Translink 37 y un nuevo sistema de pigmento con barrera al agua transformado en hidrófobo, que ha sido incorporado dentro de un látex de estireno butadieno disponible comercialmente (Epotal 4430). El nuevo sistema de pigmento comprende caolín tratado térmicamente que ha sido transformado en hidrófobo mediante tratamiento superficial con una mezcla de polidimetilsiloxano / resinas de silicona de alto peso molecular (disponible de Dow Corning). La denominación de este producto es Product 100. Product 100 exhibe propiedades mejoradas de barrera al agua (Cobb) cuando se comparan con Translink 37, en sistemas de recubrimiento probados.

Product 100 es considerado también aceptable para el empaque de alimentos, puesto que la mezcla de polidimetilsiloxano / resina de silicona de alto peso molecular cumple con la inocuidad alimentaria, en la medida en que cada uno de los sustituyentes individuales es aprobado por la FDA para aplicaciones en alimentos

Se incorporaron Translink 37 y Product 100 en Epotal 4430 usando tan poco como 9.0 partes secas de emulsión de resina de estireno acrílico (Epotal S 440 en este ejemplo) a 100 partes del sistema de pigmento. El orden químico de adición es crítico. La mezcla puede ser lograda con un mezclador Dispermat equipado con un disco de dientes de sierra. Primero, se añadió aproximadamente 80% del Epotal S 440 requerido al agua de reposición requerida para el sistema de recubrimiento. El sistema de pigmento Product 100 o Translink 37 requerido fue añadido entonces a esta mezcla. Estos sistemas de pigmento transformados en hidrófobos flotaron pero fueron fácilmente incorporados cuando se añadió el Epotal S 440 remanente con agitación ajustada a 2000 rpm. Dentro de 5 minutos se logró la incorporación completa sin necesidad de otros surfactantes / antiespumantes. La pasta resultante es estable . No se

- 5 requiere orden preferencial de adición cuando se añade la pasta de Epotal S 440 /sistema de pigmento y látex objetivo de estireno butadieno (Epotal 4430 en este caso). Se requiere sólo moderada agitación (1200 rpm) para una mezcla eficiente. Durante este paso final de mezcla se añadieron 0.1 partes de antiespumante (Octafoam DFI -51 de Hi Mar Specialty Chemicals), con objeto de reducir al mínimo la presencia de aire arrastrado en el sistema de recubrimiento. Se añadió una ayuda espesante (Sterocoll FD) para elevar la viscosidad Brookfield del sistema de recubrimiento, por encima de 500 cps.

Tabla 12

Sistema de pigmento	Sólidos del sistema de recubrimiento (%)	Viscosidad Brookfield (2@100 rpm)	Viscosidad Hércules @16 dinas
Translink 37	57.0	80	960 rpm
Product 100	56.7	90	567 rpm

#### Capacidad mejorada de sellado y bloqueo de sustratos recubiertos

- 10 Los recubrimientos que suministran una barrera al agua, humedad, grasa, aceite, oxígeno, etc. tienen que tener también la capacidad para formar un sello y no bloquearse durante el proceso de manufactura. Por ejemplo, el papel o cartón usado en una taza que contendrá líquidos calientes o fríos tiene que ser capaz de ser sellado cuando los lados frontal y posterior del papel o cartón son unidos y sometidos a elevada temperatura y presión, y el sello en sí mismo tiene que ser también resistente al líquido o vapor de humedad y mantener su integridad en su presencia.
- 15 Para mejorar adicionalmente la capacidad de sellado en caliente de los sistemas de recubrimiento de esta invención, se probaron combinaciones de resina. En estos estudios se evaluaron dos pigmentos: Product 101, un pigmento de caolín tratado térmicamente, y Product 100, un pigmento de caolín tratado térmicamente que ha sido transformado en hidrófobo mediante una mezcla comercialmente disponible de polidimetilsiloxano / resina de silicona de alto peso molecular.
- 20 Los sistemas de agente ligante probados estaban compuestos de los siguientes componentes:
- Epotal S 440: una emulsión SA que forma una película suave, comercialmente disponible de BASF Corporation. Está diseñada para contacto directo con alimentos. El producto tenía un pH de 8.0, Número Ácido de 64, y una Tg(C) de -27°C.
  - Agente ligante A: una emulsión de estireno acrílico comercialmente disponible de BASF Corporation. El pH del producto era 7.6 con Número Ácido de 57, y una Tg(C) de -4 °C.
  - Epotal 4430: una dispersión acuosa comercialmente disponible de un copolímero carboxilado de estireno/butadieno de BASF Corporation. Su uso objetivo es la fabricación de adhesivos de laminación. Tiene sobresaliente estabilidad mecánica, química y despliega excelente adhesión.
  - Agente ligante B: una dispersión acuosa comercialmente disponible de un copolímero carboxilado de estireno/butadieno de BASF Corporation.
- Estos sistemas de agente ligante fueron seleccionados y probados con base en mejoras anticipadas en el sellado en caliente, debido a T<sub>g</sub> o similitud con materiales usados actualmente en procesos de sellado en caliente.
- 35 Se aplicaron recubrimientos al inventario de tazas, con barras envueltas en alambre en el equipo del recubrimiento K-Control. El peso objetivo de recubrimiento seco fue 5.7 g/m<sup>2</sup>. En muchos casos, esto fue logrado con 2 capas de un recubrimiento con 40% de sólidos con la barra K2; en otros casos, dependiendo del porcentaje de sólidos y viscosidad o la presencia de cera, se usaron otras combinaciones de barras o una capa individual de recubrimiento. Las láminas recubiertas fueron secadas por 2 minutos a 50°C después de cada capa, después se las dejó equilibrar en la sala de temperatura y humedad constantes por 2 días antes de la prueba.
- 40 Se realizó el ensayo de Cobb de acuerdo con el método de prueba TAPPI T-441. El área de prueba fue 25 cm<sup>2</sup> y el tiempo de prueba fue de 30 minutos. Se probaron cuatro réplicas de cada condición. Con base en los trabajos previos de laboratorio y ensayo se estableció que para las tazas calientes era aceptable un valor Cobb de 12 g/m<sup>2</sup>, de modo que cualquier muestra con desempeño igual o mejor que aquel material, era considerada aceptable en esta prueba.

5 El sellado en caliente fue evaluado en un aparato de sellado Sencorp modelo 12ASL/1. La temperatura de las mordazas de arriba y abajo fue ajustada en 600°F para todas las condiciones de prueba. Las láminas recubiertas fueron colocadas cara a cara y selladas a diferentes tiempos y presiones. Los tiempos más comunes de sellado fueron 0.25, 0.35 y 0.5 segundos, con base en la información según la cual era aceptable la velocidad de sellado de taza de 150 tazas/minuto (0.4 segundos/taza). Las presiones variaron desde 20 a 30 a 40 psi. Después de sellar y enfriar a temperatura ambiente, se separaron las dos piezas de cartón, y se calificó su nivel de adhesión. A las muestras se dio una calificación de 1 a 5, con base en la siguiente escala:

1 - Sin adhesión

2 - Adhesión, pero sin retiro o rasgamiento de fibra

10 3 - Adhesión con transferencia de recubrimiento o rasgamiento de fibra (< 5% de área superficial)

4 - Algún rasgamiento de fibra (5-50%)

5 - Rasgamiento de fibra (>50%)

Puesto que era deseable la máxima adhesión a los mínimos tiempos y presiones posibles, son mejores las mayores calificaciones.

15 La resistencia al bloqueo fue evaluada con un equipo de prueba de bloqueo Koehler Instruments. Las muestras fueron cortadas en piezas de 1.5" x 1.5" y colocadas cara a cara, y cara a dorso. A la cabeza de las muestras se colocó un pequeño disco metálico con un hueco circular, para mantenerlas en posición, se colocó entonces en la cabeza un resorte con una cara metálica circular. Se comprimió el resorte, en este caso a 20 mm, correspondiendo a una presión de 15.2 psi, el aparejo de prueba fue colocado entonces en un horno a 50°C por 16 horas. Al final de 20 aquel tiempo, el aparejo fue removido del horno y se removieron las muestras y se les permitió enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriado, se separaron las piezas individuales, y se anotó el grado de adhesión. A las muestras se dio una calificación de 1 a 5, con base en la siguiente escala:

1 - Sin adhesión

2 - Leve adhesión

25 3 - Alguna adhesión, sin transferencia de material entre las superficies

4 - Fuerte adhesión, tal vez con transferencia de material entre las superficies

5 - Rasgamiento de la fibra

En este caso, debido a que el bloqueo en un rollo recubierto debería ser reducido al mínimo, las calificaciones menores son mejores.

30 **Ejemplo 8 - Evaluación de combinaciones de agente ligante**

En este grupo de pruebas, se evaluaron los efectos de diferentes agentes ligantes. Se usó el agente ligante A como un control porque él es usado en otras aplicaciones de sellado en caliente, pero no está aprobado para contacto directo con alimentos. En la Tabla 13, se delimitan los resultados de Cobb y pruebas de bloqueo para las combinaciones evaluadas de agente ligante. Los resultados de sellado en caliente se reportan en la Tabla 14.

35 Tabla 13

Descripción	Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	Cobb (g/m <sup>2</sup> )	Bloqueo cara a cara (más bajo es mejor)
PE- extrudido comercial	N/A	0.61	2
Recubrimiento pigmentado estándar	N/A	12.04	3
Epotal S 440	5.7	6.45	2

ES 2 547 331 T3

Descripción	Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	Cobb (g/m <sup>2</sup> )	Bloqueo cara a cara (más bajo es mejor)
Agente ligante A	5.7	6.80	5
Epotal S 440 + Epotal S 4430 (75:25)	5.7	5.26	3
Epotal S 440 + agente ligante B (75:25)	5.7	4.85	3

Tabla 14

Tiempo (seg.)	PE a 20 PSI	PE a 30 PSI	PE a 40 PSI
0.5	4-5	4-5	4-5
0.35	4-5	4-5	4-5
0.25	4	4-5	4-5
Tiempo (seg.)	Recubrimiento estándar pigmentado a 20 PSI	Recubrimiento estándar pigmentado a 30 PSI	Recubrimiento estándar pigmentado a 40 PSI
0.5	1	4	4
0.35	1-2	2	-
0.25	1	1-2	-
Tiempo (seg.)	Epotal S 440 a 20 PSI	Epotal S 440 a 30 PSI	Epotal S 440 a 40 PSI
0.5	-	-	-
0.35	3	-	5
0.25	3	3	4
Tiempo (seg.)	Agente ligante A a 20 PSI	Agente ligante A a 30 PSI	Agente ligante A a 40 PSI
0.5	4-5	4-5	4-5
0.35	5	4-5	4-5
0.25	4	4-5	4-5

## ES 2 547 331 T3

Tiempo (seg)	Epotal S 440 +Epotal 4430 a 20 PSI	Epotal S 440 +Epotal 4430 a 30 PSI	Epotal S 440 +Epotal 4430 a 40 PSI
0.5	4-5	4-5	4-5
0.35	4-5	4-5	4-5
0.25	5	4-5	4-5
Tiempo (seg.)	Epotal S 440 + Agente ligante B a 20 PSI	Epotal S 440 + Agente ligante B a 30 PSI	Epotal S 440 + Agente ligante B a 40 PSI
0.5	4-5	4-5	4-5
0.35	4-5	4-5	4-5
0.25	4	4-5	4-5

5 Todos los recubrimientos tienen aceptables valores de Cobb y todos, excepto el agente ligante A, tienen un bloqueo razonablemente aceptable. Epotal S 440 en sí mismo así como los otros agentes ligantes sellaron mejor que el recubrimiento estándar pigmentado. El desempeño de los otros mostró que hay espacio para mejorar el desempeño en el sellado, cambiando el sistema de agente ligante.

10 Podría esperarse que la adición de pigmento redujera la habilidad del recubrimiento para sellar, pero puede mejorar el desempeño Cobb y reducir el bloqueo. Se probaron dos pigmentos de caolín: Product 101 y Product 100. Cada uno se dispersó con una cuchilla Cowles en Epotal S 440 a una relación de 55 partes de caolín : 45 partes de sólidos de resina, junto con antiespumante. La Tabla 15 lista el sistema probado y la Tabla 16 los resultados del sellado en caliente.

Tabla 15

Descripción	Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	Cobb (g/m <sup>2</sup> )	Bloqueo cara a cara (más bajo es mejor)
100 % Epotal S 440	5.7	6.45	2
Recubrimiento pigmentado (Epotal S 440 + caolín)	N/A	12.04	3
45% Epotal S 440 + 55% Product 100	5.7	5.35	1.5
45% Epotal S 440+ 55% Product 101	5.7	13.59	1.5

15 La combinación de Epotal S 440 y Product 100 (caolín calcinado tratado superficialmente para que sea hidrófobo) dio valores superiores de Cobb frente al caolín calcinado no tratado. Sin embargo, todos los sistemas dieron resultados aceptables de Cobb para aplicaciones en taza fría y caliente. Los sistemas pigmentados dieron resultados superiores de bloqueo.

Tabla 16

Tiempo (seg.)	Epotal S 440 a 20 PSI	Epotal S 440 a 30 PSI	Epotal S 440 a 40 PSI
0.5	-	-	4 – 5
0.35	3	-	5
0.25	3	3	4
Tiempo (seg.)	Estándar pigmentado a 20 PSI	Estándar pigmentado a 30 PSI	Estándar pigmentado a 40 PSI
0.5	1	4	4
0.35	1 – 2	2	-
0.25	1	1 - 2	1 - 2
Tiempo (seg)	Epotal S 440 + Product 101 a 20 PSI	Epotal S 440 + Product 101 a 30 PSI	Epotal S 440 + Product 101 a 40 PSI
0.5	1	2	3
0.35	1 – 2	1 – 2	1 – 2
0.25	1 - 2	1 – 2	1 – 2
Tiempo (seg)	Epotal S 440 + Product 100 a 20 PSI	Epotal S 440 + Product 100 a 30 PSI	Epotal S 440 + Product 10 a 40 PSI
0.5	2	3	4
0.35	1	2	2
0.25	1 - 2	1 - 2	1 - 2

5 Los resultados del sellado en caliente indican que la adición de pigmento de caolín en una relación 55:45 impactan negativamente la capacidad total de sellado en caliente, dando menor adhesión para cada una de las condiciones de sellado, cuando se compara con Epotal S 440 en sí mismo, pero da resultados comparables al estándar pigmentado.

10 A continuación se probaron mezclas de Epotal S 440 y Epotal 4430 (Tabla 17 y Tabla 18) para evaluar el efecto del sistema de agente ligante sobre el sellado en caliente. Una mezcla 75:25 de Epotal S 440 y Epotal 4430 (denominada como "Agente ligante 1") y una mezcla de 43:57 75:25 de Epotal S 440 y Epotal 4430 ("Agente ligante 2"). Se dispersó el sistema de pigmento de caolín en cada uno de los sistemas de recubrimiento, a una relación pigmento a agente ligante de 55:45.

Tabla 17

Descripción	Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	Cobb (g/m <sup>2</sup> )	Bloqueo (menor es mejor)
Epotal S 440 + Product 100	5.7	5.35	1.5
Agente ligante 1 + Product 100	5.7	3.80	2
Agente ligante 2 + Product 100	5.7	3.97	3

Tabla 18

Tiempo (seg)	Epotal S 440 + Product 100 a 20 PSI	Epotal S 440 + Product 100 a 30 PSI	Epotal S 440 + Product 100 a 40 PSI
0.5	2	3	4
0.35	1	2	2
0.25			
Tiempo (seg)	Agente ligante 1 + Product 100 a 20 PSI	Agente ligante 1 + Product 100 a 30 PSI	Agente ligante 1 + Product 100 a 40 PSI
0.5	3	5	
0.35	3	3	4
0.25	1	1	2
Tiempo (seg)	Agente ligante 2 + Product 100 a 20 PSI	Agente ligante 2 + Product 100 a 30 PSI	Agente ligante 2 + Product 100 a 40 PSI
0.5	2	5	
0.35	2	3	3
0.25			

5

Una mezcla de 75:25 partes de Epotal S 440 y Epotal 4430 se desempeña ligeramente mejor que la mezcla con más Epotal 4430.

10 La mejor formulación probada está compuesta por sistema de agente ligante 75:% de Epotal S 440 / 25% de Epotal 4430, a una relación de pigmento a agente ligante de 55:45 con caolín tratado para que sea hidrófobo Product 100. Esto representa una mejora sobre el desempeño del sistema convencional de Epotal S 440 / caolín.

Mientras la invención ha sido divulgada con referencia a realizaciones específicas, parece que otras realizaciones y variaciones de esta invención pueden ser diseñadas por otros diestros en la técnica, sin apartarse del verdadero espíritu y alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones anexas sean interpretadas para incluir todas tales realizaciones y variaciones equivalentes.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar un sistema de recubrimiento en base acuosa para el recubrimiento sobre papel y/o cartón, para suministrar barrera a líquidos, vapor de humedad, aceite y grasa, el cual incluye la mezcla de un sistema de emulsión de polímero o sistema de unión en base natural con un sistema de pigmento,
- 5 en donde el sistema de recubrimiento incluye el tratamiento superficial de un pigmento antes de la mezcla de sistema de pigmento con el sistema de emulsión de polímero o sistema de unión natural,
- el cual incluye el tratamiento superficial de pigmento con materiales seleccionados de entre el grupo consistente en polímeros modificados para que sean hidrófobos, emulsión de resina de estireno-acrílico, emulsiones de látex de estireno-butadieno, mezclas de estireno acrílico y emulsiones de látex butadieno, y mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbono.
- 10
2. El método de la reivindicación 1, en donde un componente del sistema de pigmento ha sido modificado mediante un proceso de tratamiento térmico.
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el sistema de pigmento incluye por lo menos un material inorgánico seleccionado de entre caolín, bentonita, mica, talco, atapulgita y zeolita, e incluye preferiblemente pigmento de caolín.
- 15
4. un sistema de recubrimiento en base acuosa para recubrimiento sobre papel y/o cartón, para suministrar barrera a líquidos, vapor de humedad, aceite y grasa, el cual incluye un sistema de emulsión de polímero o sistema de unión de base natural y un sistema de pigmento,
- 20 en donde el pigmento ha sido tratado superficialmente antes de la mezcla con el sistema de emulsión de polímero o sistema de unión a base natural,
- en donde el pigmento ha sido tratado superficialmente con materiales seleccionados de entre el grupo consistente en polímeros modificados para que sean hidrófobos, emulsión de resina estireno-acrílico, emulsiones de látex de estireno-butadieno, mezclas de estireno acrílico y emulsiones de látex de estireno butadieno, y mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbono.
- 25
5. El sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 4, en donde un pigmento del sistema de pigmento ha sido modificado mediante un proceso de tratamiento térmico.
6. El sistema de recubrimiento en base acuosa de las reivindicaciones 4 o 5, en donde el sistema de pigmento incluye por lo menos un material inorgánico seleccionado de entre caolín, bentonita, mica, talco, atapulgita, y zeolita, e incluye preferiblemente pigmento de caolín.
- 30
7. El sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 4, que incluye un sistema de pigmento, un agente de entrelazado, una emulsión de polímero o sistema de unión en base natural que ha sido transformado para que sea hidrófobo, mediante la adición de materiales seleccionados de entre el grupo consistente en mezclas de silanos, siloxanos, resina de siloxano/silicona, y sus análogos a base de carbono y opcionalmente un antiespumante,
- donde uno o más de los componentes del sistema de pigmento ha sido tratado superficialmente.
- 35
8. El sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 7, que incluye el tratamiento térmico de un componente del sistema de pigmento.
9. El sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 7, en donde el sistema de pigmento incluye caolín tratado superficialmente, que tiene un tamaño de partícula de por lo menos 20% en peso que es más fino que 2 micrómetros.
- 40
10. El sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 7, en donde el sistema de pigmento incluye caolín que es aglomerado con ácido, secado y pulverizado.
11. El sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 4, que incluye un sistema de pigmento que ha sido transformado para que sea hidrófobo; un sistema de unión a base de agua, un agente antiespumante, un agente espesante y opcionalmente un agente de entrelazado.

12. el sistema de recubrimiento en base acuosa de la reivindicación 4, que incluye un sistema de pigmento en donde un pigmento en el sistema de pigmento ha sido tratado térmicamente antes del tratamiento superficial con una mezcla de resina polidimetilsiloxano / silicona de alto peso molecular.