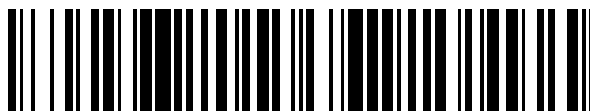


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 708**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/04** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2007 E 07875044 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2066740**

54 Título: **Dispersiones de nanocompuestos acuosas concentradas para revestimientos de barrera**

30 Prioridad:

**21.09.2006 US 846226 P**

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

**08.02.2016**

73 Titular/es:

**INMAT INC. (100.0%)  
216 ROUTE 206, SUITE 7  
HILLSBOROUGH, NJ 08844, US**

72 Inventor/es:

**FEENEY, CARRIE A.;  
GOLDBERG, HARRIS A.;  
FARRELL, MICHELE y  
KARIM, DOUGLAS P.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 558 708 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

Dispersiones de nanocompuestos acuosas concentradas para revestimientos de barrera

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a dispersiones de nanocompuestos que se utilizan para proporcionar revestimientos que tienen propiedades de barrera mejoradas. Específicamente, la invención se refiere a un método para producir un revestimiento de barrera a partir de dispersiones que incluyen carga de silicato exfoliada, un polímero formador de película y agua. Las dispersiones se condensan mediante la separación selectiva de una porción del medio acuoso.

Antecedentes de la Invención

10 Se han descrito ampliamente revestimientos de barrera que previenen, reducen o inhiben la penetración de un sustrato seleccionado con un gas, vapor, producto químico y/o aroma, y revestimientos de este tipo se utilizan en una diversidad de industrias, p. ej., la industria del embalaje, la industria del automóvil, la industria de la pintura y la industria de los neumáticos. Por ejemplo, caucho de butilo en los neumáticos para automóviles ha sido revestido con formulaciones que incluyen un polímero y una carga de plaquetas, con el fin de reducir la permeabilidad al aire del  
15 neumático. Véase, p. ej., las Patentes de Estados Unidos N<sup>o</sup>s. 4.911.218 y 5.049.609. Neumáticos con revestimientos interiores integrales se describen en la Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 5.178.702, en donde el neumático incluye un estratificado de caucho en el que al menos dos capas son capas de barrera que tienen 100 partes en peso de caucho, 100 partes en peso de polímero de acrilonitrilo/dieno y aproximadamente 25-150 partes en peso de carga de plaquetas de anchura y espesor no especificados. Se indica que estas composiciones reducen  
20 los costes de los revestimientos interiores, al tiempo que mantienen la flexibilidad y el rendimiento de barrera.

El uso de silicatos exfoliados para producir revestimientos de barrera de nanocompuestos se ha conseguido mediante varios métodos. El más utilizado ha sido mediante la combinación de un polímero disuelto con carga exfoliada. Polímeros solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico) (PVOH) se han combinado con carga exfoliada de agua tal como vermiculita. Véase, la patente de Japón 11-246729, 14 de sept., 1999, "Gas-Barrier Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) Compositions and Their Laminates and Shaped Articles" Sumitomo Chemical Co., Ltd. Polímeros de policarbonato han sido disueltos en tolueno y se han combinado con carga orgánicamente funcionalizada para formar buenos revestimientos de barrera. W.J. Ward et al., "Gas Barrier Improvements Using Vermiculite and Mica in Polymer Films", *Journal of Membrane Science*, 55:173- 180 (1991)]. Otros polímeros también se han convertido en revestimientos de barrera mejorados mediante su disolución en un disolvente, y  
25 utilizando una carga orgánicamente funcionalizada para mejorar las propiedades de barrera. Véase, p. ej., Yano, K. et al, "Synthesis and Properties of Polyimide-Filler Hybrid Composites", *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, 35, 2289 (1997).

Hay varios ejemplos de utilizar una dispersión acuosa de carga exfoliada con una dispersión acuosa de polímero para formar un nanocompuesto. La mayor parte de ese trabajo utilizaba polímeros elastómeros en suspensión. Véase, por ejemplo, Wu, Y-P et al., "Structure of Carboxylated Acrylonitrile-Butadiene Rubber (CNBR)-Filler Nanocomposites by Co-coagulating Rubber Latex and Filler Aqueous Suspension", *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2842-2848 (2001); Wu, Y-P et al., "Structure and Properties of Nitrile Rubber (NBR)-Filler Nanocomposites by Co-coagulating NBR Latex and Filler Aqueous Suspension", *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3855-3858 (2003); Varghese y Karger-Kocsis, "Natural Rubber-Based Nanocomposites by Latex Compounding with Layered Silicates", *Polymer* (en prensa) (2003); Feeney et al., Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 6.087.016, "Barrier Coating of an Elastomer and a Dispersed Layered Filler in a Liquid Carrier", 11 de julio de 2000; Feeney et al., Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 6.232.389, "Barrier Coating of an Elastomer and a Dispersed Layered Filler in a Liquid Carrier and Coated Articles", 15 de mayo de 2001; Goldberg et al., "Nanocomposite Barrier Coatings for Elastomeric Applications", *Materials Research Society, Symposium T: Polymer nanocomposites*, documento T4.7, (abril de 2002); y Goldberg et al, "Elastomeric Barrier Coatings for Sporting Goods", ACS Rubber Section, 29 de abril  
45 de 2002, documento 17, publicado en *Rubber World*, vol. 226, N<sup>o</sup> 5, p. 15 (agosto de 2002).

Otras referencias de interés incluyen la Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 4.472.538 expedida a *Kamigaito et al.*; Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 4.889.885 expedida a *Usuki et al.*; Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 6.087.016 expedida a *Feeney et al.*; y Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 6.232.289 expedida a *Feeney et al.*

A pesar de las contribuciones en la técnica, existe la necesidad de una composición de revestimiento acuosa que exhiba propiedades mejoradas de barrera, que pueda aplicarse a otras películas de polímero. Un revestimiento de este tipo sería particularmente útil en aplicaciones de envasado, en donde el contenido del envase se estropea o se degrada al entrar en contacto con el aire. Existe, además, la necesidad de un material de revestimiento que se puede proporcionar en una forma procesable y económica, con lo cual el revestimiento se puede producir a un alto contenido de sólidos sin gelificación.

#### Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producir un artículo de manufactura con una película de revestimiento de barrera, que incluye (a) preparar una dispersión acuosa que incluye un polímero de la matriz y un material de carga de silicato exfoliado; (b) concentrar la dispersión al evaporar agua de la misma, de modo que el contenido en sólidos de la dispersión aumenta en un 5 por ciento; (c) aplicar la dispersión concentrada a un sustrato; y (d) secar la dispersión concentrada para producir una película de revestimiento de barrera que tiene una permeabilidad que es al menos 200 veces menor que una película de revestimiento similar que se prepara sin el material de carga de silicato, en donde el revestimiento exhibe una permeabilidad al oxígeno que es al menos 10 por ciento menor que un revestimiento similar que se prepara con una dispersión similar que no está concentrada, al separar selectivamente una parte del medio de soporte líquido.

Se proporciona una dispersión concentrada para formar un revestimiento de barrera nanocompuesto sobre un sustrato, en donde el revestimiento de barrera incluye (a) un medio de soporte líquido que es principalmente agua, es decir, al menos 50% en peso; (b) un material de carga de sílice exfoliada que está dispersado en el medio de soporte líquido; y (c) un polímero de matriz que está dispersado en el medio de soporte. Las dispersiones se concentran al dispersar el material de carga y la matriz de polímero en el medio líquido, y aumentar el contenido en sólidos de la dispersión inicial al separar selectivamente una parte del medio de soporte líquido antes de aplicar la dispersión al sustrato. El método de preparación de las dispersiones concentradas imparte características únicas y pretende ser una característica de la dispersión y de los revestimientos, no meramente una etapa en la preparación de los mismos.

Todavía características y ventajas adicionales de la invención son evidentes a partir de la siguiente descripción.

#### Breve Descripción de los Dibujos:

La invención se describe en detalle a continuación con referencia al dibujo:

La **Figura 1** es un diagrama que muestra los valores de permeabilidad al oxígeno de tres composiciones preparadas de acuerdo con diferentes métodos, en donde se ve que las dispersiones concentradas de la invención tienen la permeabilidad más baja.

#### Descripción Detallada de la Invención

La invención se describe en detalle a continuación para fines de ilustración solamente. Las modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención, recogidas en las reivindicaciones adjuntas, resultarán fácilmente evidentes para un experto en la técnica. A menos que se defina de otro modo, la terminología y las abreviaturas, tal como se utilizan en esta memoria, tienen su significado ordinario.

La frase "dispersión concentrada", "dispersión de nanocompuesto concentrada" o terminología similar se refiere a una suspensión, dispersión, emulsión o suspensión de material de carga de silicato exfoliado y un polímero de la matriz en un medio de soporte líquido, en donde la dispersión se concentra por separación de una parte del medio de soporte líquido.

El término "nanocompuesto" o la expresión "nanocompuesto polímero cargado" se refiere a la mezcla de carga y polímero sustancialmente exfoliada.

La "tasa de transmisión de oxígeno" u "OTR" de los revestimientos utilizados en la invención se mide de acuerdo con la norma ASTM D-3985-02 o cualquier otro protocolo adecuado utilizando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20 y las siguientes condiciones: presión de 1 atm, una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 0%.

La presente invención se refiere a formulaciones de revestimiento de nanocompuestos que incluyen, como mínimo, material de carga de silicato exfoliado y un polímero de la matriz que está dispersado en un medio de soporte líquido. Las formulaciones de revestimiento de la invención son dispersiones concentradas que tienen un método único de preparación - los silicatos y la matriz del polímero se dispersan en un medio de soporte líquido, y luego una parte del medio líquido se separa selectivamente de la dispersión, de manera que se aumenta el contenido en sólidos de la dispersión.

El medio de soporte líquido utilizado en la invención es acuoso; es decir, es al menos 50 por ciento de agua, y típicamente consiste esencialmente en agua. Si se desea, en el medio de soporte pueden estar incluidas cantidades menores de disolventes orgánicos. Disolventes adecuados pueden incluir etanol, metanol, isopropanol, tolueno, hexano, otros hidrocarburos y combinaciones de los mismos.

Los materiales de carga de silicato exfoliados que están dispersados en el medio de soporte líquido incluyen compuestos de arcilla en capas que están hechas de plaquetas que tienen una alta relación de aspecto. "Exfoliación" se define para cargas en capas como la separación de capas individuales de las partículas de las plaquetas; el material de carga utilizado en la invención está al menos parcialmente exfoliado, y preferiblemente está sustancialmente exfoliado. La relación de aspecto es el producto de la dimensión lateral de una partícula de carga de las plaquetas, dividido por el espesor de la plaqueta. La relación de aspecto de la carga utilizada en la invención es típicamente al menos 50, al menos 1.000, y preferiblemente al menos 5.000 hasta aproximadamente 30.000. El espesor de al menos algunas partículas de la carga está por debajo de 1 micra, y probablemente muy por debajo de 100 nm, preferiblemente menos de 10 nm. El material de carga de silicato exfoliado puede incluir, por ejemplo, bentonita, vermiculita, montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, laponita, sauconita, magadiita, kenaiita, ledikita y mezclas de las mismas. Las cargas más preferidas son montmorillonita o vermiculita. Montmorillonitas adecuadas están disponibles comercialmente como suspensión de montmorillonita exfoliada SCPX-2973, sólido de montmorillonita exfoliado SCPX-2953 y sólido y suspensión de montmorillonita exfoliados SCPX-2041 todos ellos de Southern Clay Products (Gonzales, Texas).

El material de carga de silicato puede ser pre-tratado con ácido o base tal como se conoce en la técnica. Los ácidos preferidos para el pre-tratamiento de la carga se seleccionan de ácido acético, glicina y ácido cítrico, y las bases preferidas se seleccionan entre hidróxido de amonio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. La cantidad de ácido o base empleada debería estar en la cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% en peso del revestimiento de barrera seca.

El material de carga exfoliado está presente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80% en peso de los sólidos totales de las formulaciones de revestimiento, y preferiblemente de 20 a 50 por ciento en peso de los sólidos totales. Las composiciones de la presente invención, cuando se secan, conservan la carga en forma bien dispersada, resultando propiedades de permeabilidad muy mejoradas.

Los polímeros de la matriz útiles en las formulaciones de revestimiento de la presente invención no están particularmente limitados. Las resinas de la matriz pueden incluir homopolímeros y/o copolímeros, y están dispersadas en el medio de soporte líquido como una emulsión o látex. El polímero de la matriz forma una película en los revestimientos de la invención, en donde las partículas de las plaquetas están dispersadas para formar un revestimiento de barrera nanocompuesto. El polímero de la matriz puede estar presente en cantidades de 5 a 80 por ciento en peso de los sólidos totales en la dispersión, preferiblemente de 30 a 60 por ciento en peso.

Resinas preferidas incluyen polímeros seleccionados generalmente de entre muchas clases. Los polímeros seleccionados pueden ser polímeros curables, polímeros parcialmente curados o polímeros sin curar, y son dispersables en agua. Estos polímeros incluyen, sin limitación, elastómeros termoplásticos olefínicos; elastómero termoplástico de poliamida; elastómero termoplástico de polibutadieno, p. ej., elastómero termoplástico de 1,2-polibutadieno sindiotáctico; elastómero termoplástico de poliéster; elastómero termoplástico de poliuretano, p. ej., elastómero termoplástico de poliéster-poliuretano y elastómero termoplástico de poliéter-poliuretano; elastómero termoplástico estirénico; elastómero termoplástico de vinilo, p. ej., poli(cloruro de vinilo) polioli (pPVC).

También se puede emplear una diversidad de polímeros cauchoides como el componente de polímero del método de la invención, incluyendo caucho acrílico, tales como copolímero de etileno y acrilato; y caucho de butadieno tal como polibutadieno. Todavía otros polímeros son caucho de polietileno clorosulfonado, p. ej., polietileno clorosulfonado; caucho de epiclorhidrina tal como poliepiclorhidrina (CO), copolímero de poliepiclorhidrina; caucho de etileno-propileno tal como copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-propileno-dieno. Otros polímeros adecuados pueden incluir fluoroelastómeros, por ejemplo, copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno; caucho natural; caucho de neopreno tal como policloropreno; caucho de nitrilo, por ejemplo,

copolímero de acrilonitrilo-butadieno; caucho de polisulfuro; poliuretano, por ejemplo, poliéster uretano y poliéter uretano; caucho de óxido de propileno; caucho de silicona, por ejemplo metilvinil-fluorosilicona y caucho de estireno-butadieno, por ejemplo copolímero de estireno-butadieno.

5 También se pueden utilizar polímeros no elastoméricos, incluyendo poliésteres, poliamidas, polímeros clorados, poliolefinas, poliuretanos, poliéteres, policetonas, policarbonatos, compuestos acrílicos, vinílicos, y flouropolímeros. Se consideran generalmente que polímeros no elastoméricos son los que tienen una temperatura de transición vítrea mayor que 23°C y/o aquellos con una cristalinidad por encima de 10%.

10 Polímeros adecuados incluyen resinas de poliéster tales como las que están disponibles comercialmente como Eastek (Eastman Chemical Company, Kingsport TN). Los polímeros Eastek son sulfopoliésteres con una Tg de aproximadamente 30 a 35°C.

15 Las formulaciones de revestimiento de barrera de la invención pueden emplear opcionalmente al menos uno o más de un tensioactivo adecuado para reducir la tensión superficial y ayudar en la dispersión. Tensioactivos incluyen materiales conocidos de otra manera como agentes humectantes, agentes anti-espumantes, emulsionantes, agentes dispersantes, agentes de nivelación, etc. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos, y muchos agentes tensioactivos de cada uno de los tipos están disponibles comercialmente. Un tensioactivo adecuado para su inclusión en estas composiciones posee una concentración micelar crítica suficientemente baja para asegurar un revestimiento de barrera seca no comprometido por el tensioactivo residual. En el caso de una interacción desfavorable del emulsionante aniónico presente en la dispersión de látex, aditivos iónicos adicionales deberían mantenerse en un mínimo. Esta variable se elimina en los casos en los que el tensioactivo o emulsionante es no iónico. Un aumento de la concentración iónica de las composiciones tales como mediante la adición de una base para ajustar el pH, p. ej., KOH, NH<sub>4</sub>OH y NaOH, puede provocar la aglomeración de la carga, lo cual afecta negativamente a la reducción de la permeabilidad.

25 Surfactantes deseables pueden incluir SURFYNOL® PSA 336 (Air Products, Inc.), SILWET® L-77 (OSI Specialties, Inc.) y ZONYL® FSP y 8952 (DuPont Performance Chemicals y productos intermedios). La cantidad y el número de los tensioactivos añadidos a la composición de revestimiento dependerá del o de los tensioactivos particulares seleccionados, pero deben ser limitados a la cantidad mínima de tensioactivo que es necesaria para lograr la humectación del sustrato sin comprometer el rendimiento del revestimiento de barrera seco. Por ejemplo, cantidades típicas de tensioactivos pueden ser menores que o iguales a aproximadamente 15% en peso del revestimiento de barrera seco.

30 Las dispersiones también pueden incluir aditivos adicionales tales como biocidas, dispersantes coloidales, agentes anti-espumantes, agentes dispersantes, agentes humectantes, agentes de nivelación y espesantes. Otros componentes opcionales de la mezcla de revestimiento incluyen agentes convencionales para ajustar el pH, tales como bases, p. ej., NH<sub>4</sub>OH, NaOH o KOH; o ácidos, p. ej., ácido acético, ácido cítrico o glicina siempre que se tenga cuidado para evitar la aglomeración tal como se comentó anteriormente.

35 Detalles adicionales en cuanto a composiciones y métodos de formar revestimientos se encuentran en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos en tramitación N°s de Serie 11/113-349; 11/272.351; 10/741.741; 10/741251; y 10/742.542, cuya totalidad se incorpora aquí como referencia.

40 Como se señaló anteriormente, las dispersiones de la invención se producen de acuerdo con un método mediante el cual la carga de silicato y el componente polímero se dispersan en el medio líquido a una concentración dada, y esta dispersión inicial se condensa subsiguientemente mediante la separación selectiva de una parte del medio de soporte líquido. En la etapa de condensación, una parte del medio de soporte líquido se separa selectivamente para aumentar el contenido en sólidos de la dispersión. Métodos de separación adecuados incluyen evaporación, destilación y similares. El líquido puede ser separado por evaporación mediante calentamiento; preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 70 a 45 aproximadamente 100 minutos mientras se agitaba hasta que se evapora aproximadamente 1% a aproximadamente 30% del soporte líquido.

50 Las dispersiones se condensan de manera que el contenido en sólidos de la dispersión aumenta en al menos 5%, es decir, tiene un contenido en sólidos de al menos 1,05 veces mayor que la de la dispersión no concentrada inicial. Más preferiblemente, se separa suficiente líquido, de manera que aumenta el contenido en sólidos en al menos 25% o en al menos 50%. La dispersión concentrada incluye generalmente de aproximadamente 5 a 25 por ciento en peso de sólidos, y preferiblemente de aproximadamente 7 a 15 por ciento en peso de sólidos. Antes de que se concentre, la dispersión incluye típicamente de aproximadamente 3 a 7 por ciento en peso de sólidos. Es inesperado que la

dispersión se pueda concentrar por evaporación sin provocar la formulación a gel. Por ejemplo, muchos materiales de carga de silicato tal como montmorillonita, forman geles en un contenido relativamente bajo de sólidos, y el contenido en sólidos del componente de silicato limita a menudo el contenido final de sólidos del revestimiento de barrera.

5 Las formulaciones de revestimiento de la invención se aplican en general a un sustrato y se secan para formar un revestimiento de barrera de baja permeabilidad. Las películas de revestimiento que se producen proporcionan una excelente barrera de gas. Generalmente, los revestimientos producidos de acuerdo con la invención exhiben una reducción en la permeabilidad al oxígeno de al menos 100 veces en comparación con un revestimiento de barrera similar que no incluye material de carga de silicato. Más preferiblemente, el revestimiento de barrera producido de acuerdo con la presente invención exhibe al menos una reducción de 200-veces, al menos de 400 veces e incluso más de 900 veces en la permeabilidad a los gases en comparación con un revestimiento de barrera que no incluye el material de carga de silicato. Valores de permeabilidad adecuados para el revestimiento pueden ser menores que 0,02 cm<sup>3</sup>-mm/m<sup>2</sup>-día-atm, o menos de 0,01 cm<sup>3</sup>-mm/m<sup>2</sup>-día-atm.

15 Además, se ha descubierto sorprendentemente de acuerdo con la presente invención que los revestimientos que se hicieron a partir de dispersiones concentradas, es decir, condensadas, exhiben propiedades superiores de barrera para el oxígeno, en comparación con un revestimiento similar (misma composición y espesor), que se prepara a partir de una dispersión similar que no se sometió a una separación selectiva del medio de soporte líquido, es decir, una dispersión que se prepara mediante la adición del material de carga en altos contenidos en sólidos en el látex de polímero, sin someter la dispersión a una evaporación sustancial o a otra separación de líquido. Sorprendentemente, las propiedades de barrera de la invención son superiores a las formulaciones no condensadas, incluso en los casos en los que el contenido en sólidos y la composición son los mismos. En comparación con películas formadas a partir de dispersiones que no se sometieron a una etapa de evaporación, los revestimientos de la invención exhiben valores de permeabilidad que son al menos 10 por ciento, y preferiblemente al menos 20 por ciento menores.

25 Además de una permeabilidad reducida a los gases, la formulación de revestimiento de alto contenido en sólidos producida de acuerdo con la presente invención proporciona un producto con tiempos reducidos de secado, mayor viscosidad y, por lo tanto, muestras revestidas por inmersión más gruesas en una sola etapa, una mejor estabilidad de la suspensión, gastos de envío reducidos, revestimientos de pulverización más gruesos sin goteos, penetración reducida del revestimiento en la porosidad del sustrato y defectos, y un revestimiento más grueso en aplicaciones de revestimiento de películas y papel continuo.

30 El sustrato usado con los revestimientos de la invención no está particularmente limitado y puede incluir películas poliméricas, sustratos elastoméricos, láminas metálicas y sustratos celulósicos tales como papel, cartón, entre otros sustratos. Los sustratos pueden ser películas, películas protectoras de la corrosión, envases de vacío y de atmósfera controlada, recipientes moldeados por soplado, recipientes termoconformados y películas de visualización electrónica, entre otros.

35 Artículos adecuados para los revestimientos de barrera de la presente invención incluyen guantes, pelotas de tenis, balones de baloncesto, balones de fútbol, balones de voleibol, pelotas de raqueta, balones de balonmano, pelotas de playa y balones de juguete y productos inflados como neumáticos de automóviles y camiones, neumáticos de bicicleta, botes, colchones de aire y camas inflables.

40 Los revestimientos de la invención son particularmente adecuados para su uso en material de envasado en donde el revestimiento de barrera se aplica a un sustrato de película polimérica o sustrato de cartón, y se utiliza para envasar artículos que son sensibles a los gases tales como oxígeno, por ejemplo, alimentos, bebidas, componentes electrónicos, productos farmacéuticos y similares.

#### EJEMPLOS

45 En los siguientes ejemplos, se preparan películas de revestimiento de barrera de nanocompuesto y se aplican a sustratos de película de poliéster, y luego se someten a ensayo para determinar la tasa de transmisión de oxígeno. Las películas de revestimiento de barrera de nanocompuesto se preparan en un medio acuoso con una resina de poliéster (Eastek 1000, Eastman, 30% de sólidos de polímero) como la matriz de polímero y montmorillonita (SCPX-2973, SCPX-2953 o SCPX-2041) como el silicato de carga exfoliado.

#### PROCESOS EXPERIMENTALES

50 Ensayo de la Tasa de Transmisión de Oxígeno (OTR)

Películas y sustratos revestidos se someten a ensayo en cuanto a la tasa de transmisión de oxígeno utilizando un módulo Mocon OXTRAN 2/20 o 2/60 a 23°C, 0% de HR (humedad relativa) y 1 atm. Las muestras se cargan en los módulos y se acondicionan durante 2 horas antes del ensayo en cuanto al oxígeno. Una vez que se alcanza el equilibrio, una OTR se reseña en unidades de  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ día atm}$ .

5 Mediciones de Espesores

Todos los cálculos del espesor se basan en el peso del revestimiento y en una densidad asumida. Para los fines de la presente invención, la densidad para la fase de polímero se supone que es  $0,95 \text{ gm}/\text{cm}^3$  en todos los casos, incluso a pesar de que se reconoce que cada uno de los polímeros tiene una densidad diferente. La densidad del nanocompuesto se estimó utilizando una regla de mezclas, y una densidad supuesta de la arcilla de  $2 \text{ gm}/\text{cm}^3$ .

- 10 El espesor del revestimiento sobre un sustrato se mide después de haber reseñado la OTR. Cada una de las muestras se retira del módulo de Mocon y un círculo de tamaño especificado se corta de la muestra. El círculo de corte se pesa. El peso del revestimiento se obtiene restando el peso del círculo no revestido y el espesor se calcula a partir del tamaño del círculo y el peso del revestimiento. Para un espesor del revestimiento inferior a 5 micras, el espesor se mide utilizando un perfilómetro óptico. El espesor de la película se reseña en milímetros y se utiliza para
- 15 calcular la permeabilidad de la película.

La permeabilidad de los revestimientos se calcula como sigue:

$$\text{Permeabilidad del revestimiento de barrera} = \frac{X_1}{\left[ \left( \frac{1}{\text{OTR}} \right) - \left( \frac{X_2}{P_{X_2}} \right) \right]}$$

- en que  $X_1$  es el espesor del revestimiento de barrera;  $X_2$  es el espesor del sustrato,  $P_{X_2}$  es la permeabilidad del sustrato, y OTR es la tasa de transmisión de oxígeno medida para el revestimiento de barrera. La reducción de la
- 20 permeabilidad se calcula como sigue:

$$\text{Reducción en permeabilidad} = \left[ 1 - \frac{\text{Permeabilidad de un revestimiento de barrera preparado de acuerdo con el método de la invención}}{\text{Permeabilidad de un revestimiento de barrera preparado por otro método}} \right] \times 100\%$$

El beneficio de obtener la permeabilidad del revestimiento frente a la OTR de la muestra es que la permeabilidad reseña la OTR a un espesor especificado. Por lo tanto, se pueden comparar directamente revestimientos con espesores diferentes. Las unidades de la OTR son  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ día}$  a 1 atmósfera, la humedad relativa del 0% a 23°C.

25 Ejemplo 1A: Nanocompuesto de poliéster con 5% de sólidos utilizando suspensión de montmorillonita SCPX-2973

- En un frasco de 8 onzas (236,6 ml) se pesaron 0,02 gramos de Acusol® 880 (35,2%, Rohm & Haas), 0,05 gramos de Acusol® 882 (17,1%, Rohm & Haas) y 41,54 gramos de agua destilada. Se añadió una varilla de agitación y la disolución se agitó hasta que se disolvieron los materiales Acusol. A esta disolución se añadió una mezcla de 5,65
- 30 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100%). La disolución resultante se mezcló a fondo.

- A la disolución anterior, 14,25 gramos de suspensión de montmorillonita SCPX-2973 (9,21% de carga de silicato) se mezclaron con 3,49 gramos de glicina (Lab Safety Supply, glicina al 20% en peso) y 10 gramos de agua destilada. La disolución resultante se agitó con una varilla de agitación durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal 680 (Troy Chemical Corporation, agente anti-microbiano al 26,3% en peso). Utilizando técnicas estándares se midió que el
- 35 porcentaje de sólidos de la formulación era 5,0%.

## ES 2 558 708 T3

Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

- 5 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 11,9 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,5 micras es 0,008 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 337 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga.

### Ejemplo 1B: Nanocompuesto de poliéster con 8% de sólidos utilizando suspensión de montmorillonita SCPX-2973

- 10 En un frasco de 8 onzas (236,6 ml) se pesaron 0,04 gramos de Acusol® 880 (35,2%, Rohm & Haas), 0,08 gramos de Acusol® 882 (17,1%, Rohm & Haas) y 37,4 gramos de agua destilada. Se añadió una varilla de agitación y la disolución se agitó hasta que se disolvieron los materiales Acusol®. A esta disolución se añadió una mezcla de 9,0 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100%). La disolución resultante se mezcló a fondo.
- 15 A la disolución anterior, 22,8 gramos de suspensión de montmorillonita SCPX-2973 (9,21%) se mezclaron con 5,59 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20%). La disolución resultante se agitó con una varilla de agitación durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3%). Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 8,1%.

- 20 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

- 25 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 6,1 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 micras es 0,004 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 675 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga.

### Ejemplo 1C: Nanocompuesto de poliéster con 8% de sólidos utilizando suspensión de montmorillonita SCPX-2973 concentrada del Ejemplo 1A

- 30 50 gramos del nanocompuesto del ejemplo 1A se colocaron en un frasco de 8 onzas (236,6 ml). El frasco con la tapa separada se colocó entonces en un baño de agua a 95°C durante 90 min al tiempo que se agitaba. La temperatura interna de la formulación se mantuvo en 75°C. Después del tiempo asignado, la formulación se retiró del baño de agua y se agitó durante una noche con la tapa reemplazada. Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación concentrada era 8,3%.

- 35 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

- 40 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 5,0 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 micras es 0,003 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 900 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga. La permeabilidad también es 25% más baja que la dispersión que se preparó con un contenido en sólidos diana de 8%.

### Ejemplo 2A: Nanocompuesto de poliéster con 5% de sólidos utilizando sólido de montmorillonita SCPX-2953

- 45 En un frasco de 16 onzas (463,2 ml) se pesaron 0,05 gramos de Acusol® 880 (35,2%, Rohm & Haas), 0,1 gramos de Acusol® 882 (17,1%, Rohm & Haas) y 78,9 gramos de agua destilada. Se añadió una varilla de agitación y la disolución se agitó hasta que se disolvieron los materiales Acusol. A esta disolución se añadió una mezcla de 11,3 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 2 gotas de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100%). La disolución resultante se mezcló a fondo.



A la disolución anterior, 2,63 gramos de sólido de montmorillonita SCPX-2953 (100%) se mezclaron con 6,98 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20%) y 50 gramos de agua destilada. La disolución resultante se agitó con una varilla de agitación durante 1 hora y se añadieron 2 gotas de Mergal 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3%). Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 4,8%.

5 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

10 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 6,5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,5 micras es 0,004 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 675 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga.

Ejemplo 2B: Nanocompuesto de poliéster con 8% de sólidos utilizando sólido de montmorillonita SCPX-2953

15 En un frasco de 8 onzas (236,6 ml) se pesaron 0,04 gramos de Acusol® 880 (35,2%, Rohm & Haas), 0,09 gramos de Acusol® 882 (17,1%, Rohm & Haas) y 38,16 gramos de agua destilada. Se añadió una varilla de agitación y la disolución se agitó hasta que se disolvieron los materiales Acusol. A esta disolución se añadió una mezcla de 9,0 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100%). La disolución resultante se mezcló a fondo.

20 A la disolución anterior, 2,1 gramos de sólido de montmorillonita SCPX-2953 (100%) se mezclaron con 5,59 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20%) y 20 gramos de agua destilada. La disolución resultante se agitó con una varilla de agitación durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3%). Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 7,8%.

25 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

30 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 11,5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 micras es 0,009 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 300 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga.

Ejemplo 2C: Nanocompuesto de poliéster con 8% de sólidos utilizando sólido de montmorillonita SCPX-2953 concentrado del Ejemplo 2A

35 50 gramos de la formulación de nanocompuesto del ejemplo 2A se colocaron en un frasco de 8 onzas (236,6 ml). El frasco con la tapa separada se colocó entonces en un baño de agua a 95°C durante 90 min al tiempo que se agitaba. La temperatura interna de la formulación se mantuvo en 75°C. Después del tiempo asignado, la formulación se retiró del baño de agua y se agitó durante una noche con la tapa reemplazada. Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 7,8%.

40 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

45 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 3,0 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 micras es 0,002 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 1350 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga. La permeabilidad también es 78% más baja que la dispersión que se preparó con un contenido en sólidos diana de 8%.

Ejemplo 3A: Nanocompuesto de poliéster con 5% de sólidos utilizando sólido de montmorillonita SCPX-2041

## ES 2 558 708 T3

5 En un frasco de 16 onzas (463,2 ml) se pesaron 0,05 gramos de Acusol® 880 (35,2%, Rohm & Haas), 0,1 gramos de Acusol® 882 (17,1%, Rohm & Haas) y 78,94 gramos de agua destilada. Se añadió una varilla de agitación y la disolución se agitó hasta que se disolvieron los materiales Acusol. A esta disolución se añadió una mezcla de 11,3 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 2 gotas de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100%). La disolución resultante se mezcló a fondo.

A la disolución anterior, 2,63 gramos de sólido de montmorillonita SCPX-2041 (100%) se mezclaron con 6,98 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20%) y 50 gramos de agua destilada. La disolución resultante se agitó con una varilla de agitación durante 1 hora y se añadieron 2 gotas de Mergal 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3%). Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 5,0%.

10 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

15 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 17,1  $\text{cm}^3/\text{m}^2$  día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,5 micras es 0,013  $\text{cm}^3$  mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 207 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga.

### Ejemplo 3B: Nanocompuesto de poliéster con 8% de sólidos utilizando sólido de montmorillonita SCPX-2041

20 En un frasco de 8 onzas (236,6 ml) se pesaron 0,04 gramos de Acusol® 880 (35,2%, Rohm & Haas), 0,09 gramos de Acusol® 882 (17,1%, Rohm & Haas) y 38,16 gramos de agua destilada. Se añadió una varilla de agitación y la disolución se agitó hasta que se disolvieron los materiales Acusol. A esta disolución se añadió una mezcla de 9,02 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100%). La disolución resultante se mezcló a fondo.

25 A la disolución anterior, 2,1 gramos de sólido de montmorillonita SCPX-2041 (100%) se mezclaron con 5,59 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20%) y 20 gramos de agua destilada. La disolución resultante se agitó con una varilla de agitación durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3%). Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 7,8%.

30 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

35 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 9,7  $\text{cm}^3/\text{m}^2$  día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 micras es 0,007  $\text{cm}^3$  mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 386 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga.

### Ejemplo 3C: Nanocompuesto de poliéster con 8% de sólidos utilizando sólido de montmorillonita SCPX-2041 concentrado del Ejemplo 3A

40 50 gramos de la formulación de nanocompuesto del ejemplo 3A se colocaron en un frasco de 8 onzas (236,6 ml). El frasco con la tapa separada se colocó entonces en un baño de agua a 95°C durante 90 min al tiempo que se agitaba. La temperatura interna de la formulación se mantuvo en 75°C. Después del tiempo asignado, la formulación se retiró del baño de agua y se agitó durante una noche con la tapa reemplazada. Utilizando técnicas estándares se midió que el porcentaje de sólidos de la formulación era 9,0%.

45 Después de aplicar esta disolución de revestimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el revestimiento contiene 45,4% en peso de poliéster, 35,1% en peso de carga, 18,7% de glicina, 0,3% de agente humectante Surfynol® PSA 336, 0,2% en peso de Acusol® 880, 0,2% en peso de Acusol® 882 y 0,05% en peso de agente anti-microbiano Mergal 680.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCON® OX-TRAN 2/20. La OTR es 7,5  $\text{cm}^3/\text{m}^2$  día a 1 atmósfera, 0% de HR, 23°C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 micras es

0,005 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día atmósfera a 0% de HR, 23°C. La reducción de la permeabilidad de este revestimiento es 540 veces la reducción de la permeabilidad de un revestimiento hecho a partir del látex de poliéster sin carga. La permeabilidad también es 28% más baja que la dispersión que se preparó con un contenido en sólidos diana de 8%.

Los datos de permeabilidad para los Ejemplos 1A a 3C se resumen en la Tabla 1 que figura a continuación.

5

Tabla 1 - Resumen de los resultados

Ejemplo	Permeabilidad al Oxígeno (cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> día atm a 23°C, 0% de HR)		
	5% de sólidos	8% según se prepara	concentrada al 8%
<b>Ej. 1A-1C</b> suspensión SCPX-2973	0,008	0,004	0,003
<b>Ej. 2A-2C</b> sólido SCPX-2953	0,0035	0,009	0,0025
<b>Ej. 3A-3C</b> sólido SCPX-2041	0,013	0,007	0,005

10

Los resultados anteriores se ilustran adicionalmente en la **Figura 1**, en donde puede verse que para cada una de las composiciones, las dispersiones concentradas al 8% de la invención consiguieron las mejores propiedades de barrera. Esto es sorprendente porque, aparte del método de preparación, se podría pensar que la composición y estructura serían sustancialmente idénticas a las que se prepararon en una concentración de sólidos del 8%. Además de ello, la mejora es drástica, proporcionando las dispersiones concentradas revestimientos que tienen valores de permeabilidad que son 20% más bajos que la composición al 8% según se prepara, y en algunos casos muestran mejoras de más de 70%.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de producir una película de revestimiento de barrera, comprendiendo dicho método las etapas de:  
 (a) preparar una dispersión acuosa que incluye un polímero de la matriz y un material de carga de silicato exfoliado;  
 5 (b) concentrar la dispersión al evaporar agua de la misma, de modo que el porcentaje en peso del contenido en sólidos de la dispersión aumenta en al menos 5% de la misma;  
 (c) aplicar una capa de la dispersión concentrada a un sustrato; y  
 (d) secar la dispersión concentrada para producir una película de revestimiento de barrera que exhibe una permeabilidad al oxígeno que es al menos 200 veces menor que una película de revestimiento similar que no incluye el material de carga de silicato,  
 10 y en el que, además, la película de revestimiento de barrera exhibe una permeabilidad al oxígeno que es al menos 10 por ciento menor que un revestimiento similar que se prepara con una dispersión similar que no está concentrada, al separar selectivamente una parte del medio de soporte líquido, en el que la permeabilidad al oxígeno se determina de acuerdo con el método de la descripción.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido en sólidos de la dispersión inicial se incrementa en al menos un 25% al separar selectivamente una parte del medio de soporte líquido.  
 15
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido en sólidos de la dispersión inicial se incrementa en al menos un 50% al separar selectivamente una parte del medio de soporte líquido.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido en sólidos de la dispersión inicial se incrementa al separar por evaporación una parte del medio de soporte líquido.
- 20 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dispersión concentrada tiene un contenido en sólidos en el intervalo de 5 a 25 por ciento en peso.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dispersión concentrada tiene un contenido en sólidos en el intervalo de 7 a 15 por ciento en peso.
- 25 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de carga de silicato exfoliado incluye un compuesto seleccionado del grupo que consiste en bentonita, vermiculita, montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, laponita, sauconita, magadiita, kenaita, ledikita y combinaciones de las mismas.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de carga de silicato exfoliado incluye montmorillonita.
- 30 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de carga de silicato exfoliado comprende plaquetas con una relación de aspecto media de al menos 50.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de carga de silicato exfoliado comprende plaquetas con una relación de aspecto media de al menos 1.000.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de carga de silicato exfoliado comprende plaquetas con una relación de aspecto media de al menos 5.000.
- 35 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de la matriz incluye un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, polímeros clorados, poliolefinas, poliuretanos, poliéteres, policetonas, policarbonatos, compuestos acrílicos, vinílicos, flouropolímeros y combinaciones de los mismos.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de la matriz incluye una resina de poliéster.
- 40 14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de la matriz incluye una resina de poliéster sulfonatada.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dispersión concentrada incluye, además, un adyuvante seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, agentes anti-espumantes, agentes dispersantes, agentes humectantes, agentes de nivelación y espesantes.
- 5 16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en películas de envasado antisépticas, películas protectoras frente a la corrosión, envases de vacío y de atmósfera controlada, recipientes moldeados por soplado, recipientes termoconformados y películas de presentación electrónica.
17. Un revestimiento de barrera de nanocompuesto, que se prepara formando una película por el método de la reivindicación 1.
- 10 18. El revestimiento de barrera de nanocompuesto de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el revestimiento exhibe una permeabilidad al oxígeno que es al menos 20 por ciento menor que un revestimiento similar que se prepara con una dispersión similar que no está concentrada al separar selectivamente una parte del medio de soporte líquido.
- 15 19. El revestimiento de barrera de nanocompuesto de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el revestimiento exhibe una permeabilidad al oxígeno de menos de  $0,02 \text{ cm}^3\text{-mm/m}^2\text{-día-atm}$ .
20. El revestimiento de barrera de nanocompuesto de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el revestimiento exhibe una permeabilidad al oxígeno de menos de  $0,01 \text{ cm}^3\text{-mm/m}^2\text{-día-atm}$ .
21. Una película para envasado que comprende el revestimiento de barrera de acuerdo con la reivindicación 17 adherido a un sustrato polimérico.
- 20 22. Un material para envasado que comprende el revestimiento de barrera de acuerdo con la reivindicación 17 adherido a un sustrato celulósico.
23. Un artículo con una capa de revestimiento de barrera al oxígeno, comprendiendo dicho artículo:
- 25 a) un sustrato; y  
b) una película de revestimiento de barrera adherida al sustrato, en que la película de revestimiento de barrera se prepara por el método de la reivindicación 1.
24. El artículo de acuerdo con la reivindicación 23, en que el sustrato es un sustrato celulósico.
25. El artículo de acuerdo con la reivindicación 24, en que el sustrato celulósico es cartón.

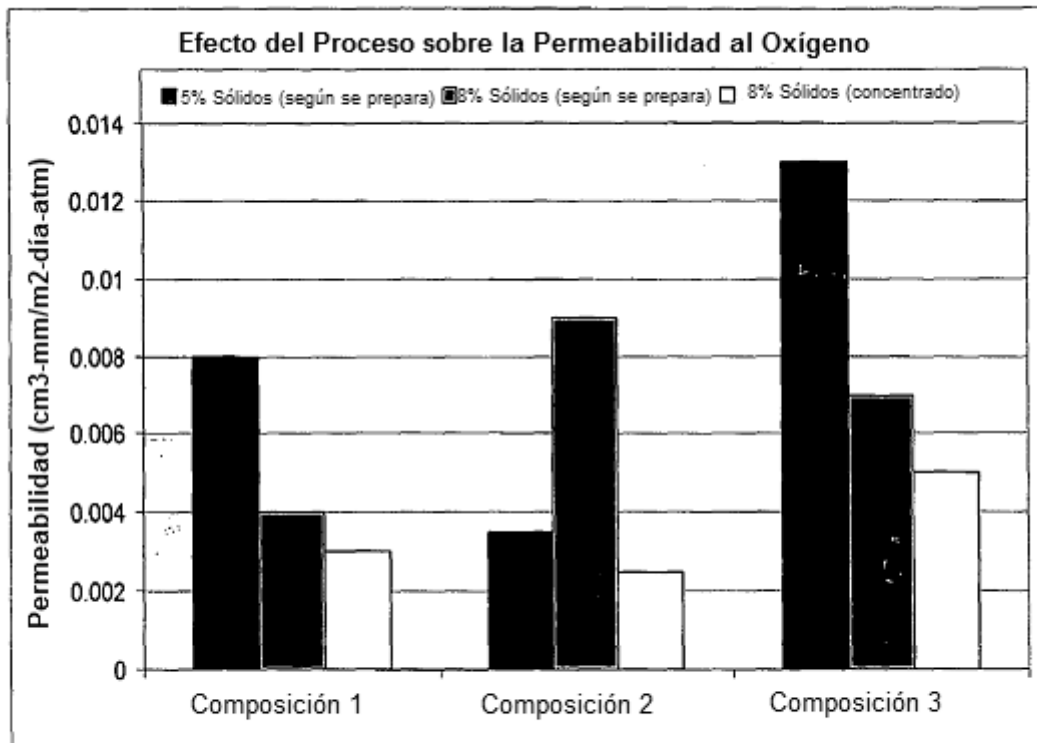


FIG.1