

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 877**

51 Int. Cl.:

D21H 27/10 (2006.01)
B32B 29/00 (2006.01)
B65D 65/38 (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01)
C09D 131/04 (2006.01)
D06M 15/00 (2006.01)
D21H 19/12 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2012 PCT/EP2012/073461**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13076241**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2012 E 12795388 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2783044**

54 Título: **Uso de dispersiones a base de poli(acetato de vinilo) como capa de barrera**

30 Prioridad:

25.11.2011 DE 102011087067

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MISIAK, HANNS;
EICHELMANN, HOLGER;
HÜBNER, CHRISTINA y
SOMMER, OLIVER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 609 877 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

Uso de dispersiones a base de poli(acetato de vinilo) como capa de barrera

5 La invención se refiere al uso de dispersiones acuosas a base de poli(acetato de vinilo) para la producción de un revestimiento sobre sustratos en forma de lámina para reducir la difusión de sustancias que contienen aceite. La invención se refiere además a envases para su uso para alimentos y productos médicos, presentando el envase un revestimiento que reduce la difusión a base de poli(acetato de vinilo).

10 Las dispersiones de poli(acetato de vinilo) (dispersiones de PVAc) en general son conocidas. Las dispersiones de poli(acetato de vinilo) en distintas composiciones se emplean, por ejemplo, como adhesivo. A este respecto se sabe, por ejemplo, cómo preparar una dispersión acuosa de PVAc y aplicar la misma sobre la superficie de un sustrato. Este después se adhiere a un segundo sustrato igual o diferente. Después del secado de la capa de adhesivo se crea así un subcompuesto de los dos sustratos. Esta aplicación se puede emplear para distintos sustratos, por
15 ejemplo, también para papel, madera u otros sustratos.

El documento WO 2009/134538 A1 describe una composición acuosa de revestimiento como capa de barrera que contiene un aglutinante polimérico y estabilizantes de amina. Además, la composición debe contener cargas en forma de partícula, por ejemplo, partículas en forma de capas, tales como caolín, carbonato de calcio, dióxido de
20 titanio, óxido de aluminio hidrato y otros. Se describen distintos polímeros que se pueden emplear en la dispersión, entre otros también poli(acetato de vinilo). Como ensayo para la descripción del efecto de barrera se determina el índice de paso de oxígeno a través de un sustrato revestido y uno no revestido. Se determina la reducción del índice de paso en relación con la dispersión que contiene pigmento.

25 El documento EP 1365060 A2 describe agentes de revestimiento de barrera hidrófobos basados en agua. Los mismos contienen dispersiones de poli(acetato de vinilo) o emulsiones de etileno-acetato de vinilo junto con una mezcla de ceras de parafina. Como sustrato se describen no tejidos, materiales textiles o sustratos similares.

Por el documento DE 4238770 A1 se conocen láminas reforzadas con fibras degradables. Las mismas consisten en
30 una dispersión de resina sintética autorreticulante aplicada sobre un soporte de revestimiento de un copolímero de acetato de vinilo-etileno. Se pueden añadir a la dispersión de resina sintética, para controlar el efecto de barrera frente a vapor de agua y gas de humo, pigmentos de grano fino. No se habla de un efecto de barrera frente a hidrocarburos.

35 El documento DE 202010005911 U1 desvela láminas multicapa degradables por completo biológicamente que presentan, aparte de una capa de agente adherente (a), al menos una capa de barrera (b) degradable por completo biológicamente, situada preferentemente en el interior. La capa de barrera puede estar configurada como capa de barrera frente a gas, capa de barrera frente a vapor de agua, capa de barrera frente a aceite o capa de barrera frente a fragancias y/o aromas y tiene que estar producida a partir de al menos un polímero degradable por completo
40 biológicamente. Como polímeros preferentes se mencionan poli(acetatos de vinilo) al menos parcialmente saponificados que presenten un grado de saponificación de al menos el 50 % en moles y copolímeros de etileno-alcohol vinílico que presentan una parte de etileno de como máximo el 20 % en moles. La producción de las láminas multicapa se puede realizar según un procedimiento de producción discrecional, mencionándose en concreto únicamente la extrusión y co-extrusión. No se menciona el revestimiento de un sustrato en forma de lámina con una
45 dispersión acuosa.

Por el documento CH 329738 A se conoce un procedimiento para el envasado de alimentos y otros artículos perecederos, aplicándose sobre el artículo que se va a envasar, directamente o intercalando una base, una película que se obtiene mediante el uso de una dispersión que contiene una resina sintética y una sustancia cerosa hidrófila,
50 por ejemplo, cera Lanette o cera de abeja. La última sirve para recoger la humedad del entorno y debe evitar que el revestimiento se vea afectado por esta humedad. La problemática de la difusión de sustancias oleosas a través de sustratos en forma de lámina no se aborda.

El documento CH 415446 A describe un material de embalado y envasado de efecto conservante y un procedimiento para su producción. A este respecto están fijados de 0,5 a 20 g de sorbato de calcio por m² de superficie del material de embalado y envasado sobre el mismo mediante una sustancia de soporte. En el caso de la sustancia de soporte se puede tratar de los más diversos polímeros, entre otros, de poli(acetato de vinilo) o sus polímeros mixtos. La configuración de revestimientos de barrera no se menciona.

60 El estado de la técnica no describe que con aglutinantes particulares se puede evitar de forma sencilla que cantidades pequeñas de sustancias oleosas difundan a través de sustratos delgados.

En general, se sabe que en la industria alimentaria se emplean distintos envases. Los mismos se pueden producir a base de láminas poliméricas, papel, cartón o materiales compuestos correspondientes. Es habitual que estos sustratos se impriman por un lado. Para esto se conocen distintas tintas de impresión. Para la producción de estas tintas de impresión, no obstante, en general es habitual que las mismas presenten, aparte de pigmentos y/o
65

- colorantes, aceite o sustancias oleosas. Si la correspondiente tinta de impresión se imprime sobre un sustrato, la tinta se puede fijar dado el caso también químicamente. Los coadyuvantes existentes, tales como los aceites que se han mencionado anteriormente o compuestos similares, sin embargo, se conservan en cantidades reducidas en la imagen de impresión y el sustrato subyacente. Se sabe que estas sustancias de tipo aceite pueden migrar a través de distintos sustratos. En caso de que se produzcan envases a partir de materiales de papel reciclados, con frecuencia está contaminada no solo la superficie, sino todo el sustrato con tales sustancias. Tales sustancias se resumen con frecuencia con los términos MOSH (*mineral oil saturated hydrocarbons*, hidrocarburos saturados de aceite mineral) y MOAH (*mineral oil aromatic hydrocarbons*, hidrocarburos aromáticos de aceite mineral).
- Se desea que estas sustancias no estén contenidas en los artículos envasados (artículos de llenado). Por ejemplo, los productos alimenticios o productos médicos no deben estar contaminados con aceite o sustancias que contengan aceite. De lo contrario, o bien el sabor o bien el olor del artículo envasado podría cambiar, podrían aparecer cambios en la composición y es posible que los productos contaminados de este modo puedan dar lugar también a riesgos para la salud. A este respecto, incluso pequeñas cantidades pueden tener efectos negativos.
- Por este motivo ya se han efectuado distintos intentos de evitar tales constituyentes oleosos con capacidad de difusión y migración. Por un lado, es posible seleccionar colorantes que no contengan estos constituyentes en su composición. Pero esto limita la selección de las tintas de impresión, además, las mismas poseen con frecuencia peores propiedades en cuanto a la técnica de aplicación. Además es posible emplear determinadas composiciones de lámina que en esencia eviten una migración o que no contengan tales sustancias. Esto se puede conseguir mediante plásticos especiales, láminas o mediante láminas de metal. Sin embargo, tales envases son caros y requieren etapas adicionales de trabajo.
- Por este motivo, el objetivo de la presente invención es facilitar dispersiones acuosas como agente de revestimiento para sustratos planos, encontrándose el revestimiento entre el artículo envasado y una imagen de impresión aplicada y debiendo reducir, como capa de barrera, una migración de sustancias oleosas. Además se debe posibilitar un procesamiento económico y rápido, en particular, estos revestimientos deben ser adecuados para sustratos de papel, cartón o productos naturales similares.
- El objetivo se resuelve mediante un uso de dispersiones acuosas que contienen al menos el 50 % en peso (en relación con el componente sólido) de al menos un copolímero de poli(acetato de vinilo) A y al menos un polímero B diferente del mismo, presentando el polímero B grupos hidroxilo y/o iónicos, como revestimiento de barrera sobre sustratos en forma de lámina para evitar una difusión de constituyentes oleosos.
- Por componente sólido se entiende en el sentido de la presente invención la suma de todos los constituyentes de la dispersión a excepción del agua. Por norma general, en el caso de estos constituyentes se trata de sólidos que están presentes de forma dispersada o disuelta en el agua. Pero en el caso de los constituyentes se puede tratar también de sustancias líquidas, por norma general poco volátiles. También estos pertenecen al componente sólido.
- Además son objeto de la invención envases de sustratos en forma de lámina que presentan, en un lado dirigido hacia el interior del envase, un revestimiento para evitar una difusión de constituyentes oleosos, que se ha producido mediante aplicación de dispersiones acuosas, que contienen al menos el 50 % en peso (en relación con el componente sólido) de al menos un copolímero de poli(acetato de vinilo) A y al menos un polímero B diferente del mismo, presentando el polímero B grupos hidroxilo y/o iónicos.
- Como sustratos son adecuados los sustratos planos y materiales de soporte flexibles conocidos que se emplean por ejemplo en la industria del envasado. A este respecto se puede tratar de sustratos mono- o multicapa, por ejemplo, láminas poliméricas de polietileno, polipropileno, poliéster, sustratos de papel, cartón o sustratos similares de materiales compuestos. Tales sustratos son conocidos, pueden presentar un espesor de capa de 50 a 1000 µm. Los sustratos correspondientes habitualmente están provistos de una imagen de impresión en un lado, el lado externo. También pueden estar aplicados revestimientos adicionales sobre este lado externo. El lado interno de los sustratos puede estar dirigido directamente al artículo de envasado, sin embargo, se pueden encontrar también otras capas sobre el material de soporte.
- Tales sustratos en forma de lámina y procedimientos para la producción de tales sustratos son conocidos por el experto en la materia. Se pueden producir y se pueden continuar procesando directamente. Sin embargo, también es posible que se produzcan como producto parcialmente terminado y no se continúen procesando hasta que el cliente los tenga hasta dar la forma definitiva, por ejemplo, un envase.
- Preferentemente, en el caso de los sustratos en forma de lámina se trata de sustratos porosos, en particular de papel o cartón.
- Las dispersiones acuosas empleadas de acuerdo con la invención contienen al menos el 50 % en peso (en relación con el componente sólido de la dispersión) de al menos un copolímero de poli(acetato de vinilo) A. A este respecto, la indicación de cantidad se refiere a la cantidad total de todos los copolímeros de poli(acetato de vinilo) contenidos. Preferentemente, la cantidad de copolímero de poli(acetato de vinilo) A asciende al menos al 60 % en peso, de

forma particularmente preferente del 60 al 99 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 65 al 98 % en peso (en cada caso en relación con el componente sólido).

5 En principio, el experto en la materia conoce dispersiones acuosas de copolímero de poli(acetato de vinilo). A este respecto se trata en particular de copolímeros a base de monómeros que se han hecho reaccionar mediante polimerización en emulsión o suspensión por radicales. El término dispersión debe comprender en la presente invención también emulsiones, suspensiones o soluciones acuosas.

10 Por copolímeros de poli(acetato de vinilo) se entiende de acuerdo con la invención los copolímeros que contienen al menos el 80 % en moles de unidades estructurales que se obtienen directamente mediante polimerización de acetato de vinilo y al menos una unidad estructural (comonómero) adicional. Los copolímeros de poli(acetato de vinilo) preferentes contienen al menos el 85 % en moles, preferentemente al menos el 87 % en moles de unidades estructurales que se obtienen directamente mediante polimerización de acetato de vinilo.

15 Las otras unidades estructurales resultan a partir de la inclusión de monómeros distintos del acetato de vinilo o la modificación química, en particular hidrólisis, de una parte de las unidades estructurales que se obtienen directamente mediante polimerización de acetato de vinilo.

20 Como otros monómeros se pueden emplear otros ésteres de vinilo, por ejemplo, éster de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos C3 a C6, por ejemplo, hexanoato de vinilo, propionato de vinilo y/o n-butirato de vinilo. Se pueden emplear también proporciones de monómeros polimerizables que llevan grupos funcionales que se pueden convertir en grupos aniónicos, por ejemplo, grupos carboxilo, proporciones de monómeros copolimerizables no polares, tales como monómeros aromáticos o ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, proporciones de monómeros que llevan grupos polares y, dado el caso, pequeñas proporciones de compuestos polimerizables con más de un doble enlace.

25 Se pueden emplear distintos monómeros copolimerizables. Pero preferentemente no se deben usar monómeros halogenados, nada de etileno o monómeros que presenten grupos funcionales que reaccionan entre sí que posteriormente puedan reticular entre sí durante el almacenamiento o la aplicación.

30 Además pueden estar contenidos dado el caso monómeros copolimerizables que contienen grupos ácido como otro grupo funcional. A este respecto se puede tratar de grupos ácido inorgánicos tales como grupos ácido sulfónico, ácido fosfórico, ácido borónico o ácido fosfónico o preferentemente de grupos ácido carboxílico. Son ejemplos de esto ácido vinilfenilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico o ácido vinilfenilfosfónico. En particular pueden estar contenidos ácidos mono- o dicarboxílicos C3 a C9 α,β -insaturados, en particular C3 a C5. A este respecto se trata de forma particularmente preferente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico y/o ácido maleico, ácido sórbico, ácido fumárico o sus hemiésteres con alcoholes C1 a C4. Se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de ácido carboxílico.

40 Además, los copolímeros adecuados de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente monómeros no polares, es decir, los mismos no deben presentar grupos polares. Son ejemplos de esto ésteres de ácido mono- o dicarboxílicos C2 a C5 α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles lineales o ramificados C1 a C12, tales como, por ejemplo, metil-, etil-, n-butil-, -iso-butil- y 2-etilhexiléster de ácido acrílico y ácido metacrílico, metil-, etil-, propiléster de ácido crotonico, dimetil- o di-n-butiléster de ácido maleico y ácido fumárico. Además, como monómeros no polares pueden estar contenidos ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados de cadena larga. Es un ejemplo de esto ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos C7 a C18, tales como ácido esteárico, ácido láurico o ácidos versáticos.

50 Del mismo modo, tampoco queda descartado que los polímeros estén reticulados débilmente entre sí mediante elementos constituyentes de ramificación o que posean una estructura ramificada. Esto se puede conseguir mediante pequeñas proporciones de monómeros polifuncionales. A este respecto se puede tratar de monómeros di- o polifuncionales. Estos monómeros polifuncionales conducen a una ramificación o reticulación dentro de las partículas de polímero. De este modo se puede influir también en el comportamiento de hinchamiento o la viscosidad de la dispersión. El peso molecular de los copolímeros preferentemente es alto. Preferentemente se encuentra por encima de 250.000 g/mol (M_w , determinado a través de GPC frente a patrón de poliestireno).

55 Preferentemente se emplean copolímeros de poli(acetato de vinilo) que, aparte de unidades estructurales que se obtienen directamente mediante polimerización de acetato de vinilo, como otra unidad estructural contienen solo una unidad estructural que se puede obtener mediante hidrólisis de una parte de las unidades estructurales de acetato de vinilo. En otras palabras, en el caso de los copolímeros de poli(acetato de vinilo) preferentes se trata de polímeros de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizados. El grado de hidrólisis se encuentra en como máximo el 20 % en moles, preferentemente en como máximo el 15 % en moles y de forma particularmente preferente en como máximo el 13 % en moles. Los copolímeros de poli(acetato de vinilo) correspondientes están disponibles en el mercado. Preferentemente se emplean los copolímeros de poli(acetato de vinilo) que se comercializan por la empresa Henkel AG & Co KGaA con las denominaciones Adhesin A6058 y Wormalit PM 5208.

65

- 5 Dado el caso, para la preparación de los copolímeros de poli(acetato de vinilo) se deben emplear coloides protectores. Como coloide protector para la preparación de la dispersión de polímeros se pueden emplear sustancias aniónicas o no iónicas. Es un ejemplo de esto polímeros naturales, tales como éter de almidón y/o éter de celulosa o sus derivados, por ejemplo, modificados mediante oxidación, esterificación, eterificación, degradación
- 10 ácida, en particular almidones de éter de hidroxialquilo, hidroxialquilcelulosas, carboxialquilcelulosas, almidones de éter de carboxialquilo; dextrinas o hidroxialquildextrinas. Los mismos se pueden emplear en solitario o en una mezcla.
- 15 Los coloides protectores deben ser aniónicos o neutros dado el caso también después de la neutralización. Tales productos están disponibles en el mercado y se pueden seleccionar por el experto en la materia según sus propiedades.
- 20 Se pueden preparar dispersiones adecuadas de copolímero de poli(acetato de vinilo) según procedimientos en sí conocidos en solución acuosa mediante polimerización por radicales en presencia de coloides protectores o tensioactivos. El experto en la materia conoce procedimientos para la preparación de los copolímeros. Además, tales dispersiones están disponibles en el mercado en diferente composición con distintos peso moleculares.
- 25 Las dispersiones acuosas empleadas de acuerdo con la invención contienen, aparte de al menos el 50 % en peso (en relación con el componente sólido) de al menos un copolímero de poli(acetato de vinilo) A, también al menos un polímero B diferente de esto, presentando el polímero B grupos hidroxilo y/o iónicos. Gracias a los grupos hidroxilo y/o iónicos contenidos en el polímero, el polímero B presenta un fuerte carácter polar. Sorprendentemente, se ha mostrado que mediante la adición de estos polímeros polares mejoran claramente las propiedades de barrera en comparación con revestimientos a base de copolímeros de poli(acetato de vinilo) puros.
- 30 Preferentemente, el polímero B está seleccionado de poli(alcoholes vinílicos), polielectrolitos, oligo- y polisacáridos y sus derivados, tales como, por ejemplo, derivados de celulosa, derivados de quitosano y sus mezclas.
- 35 Como poli(alcoholes vinílicos) se pueden emplear productos disponibles en el mercado. Los mismos presentan por norma general grados de hidrólisis del 98 al 99 % en moles o del 87-89 % en moles. Preferentemente se emplean poli(alcoholes vinílicos) que presentan un grado de hidrólisis entre el 70 y el 99 % en peso, preferentemente del 85 al 99 % en peso.
- 40 Los polielectrolitos preferentes, que comprenden también polianfolitos, están seleccionados de goma arábica, copolímeros de la vinilpirrolidona con al menos un monómero que contiene un grupo amonio cuaternario, y sales de los poli(ácidos acrílicos), de los poli(ácidos metacrílicos), de las poli(ácido acrílico-co-acroleínas), de los poli(ácidos alginicos), de las pectinas, de los poli(ácidos fosfóricos), de los poli(ácidos vinilfosfónicos), de los poli(ácidos vinilsulfónicos), de los ácidos poli(vinilsulfúricos) y de los poli(ácidos estireno-4-sulfónicos).
- 45 Como derivados de celulosa se emplean preferentemente hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, hidroxipropilmetilcelulosas, carbamatos de celulosa y/o carboximetilcelulosas.
- 50 Los derivados de quitosano preferentes están seleccionados de piroglutamato de quitosano, lactato de quitosano e hidroxipropilquitosano.
- 55 Del grupo de los poli- y oligosacáridos que presentan en parte también carácter polielectrolítico, ya que pueden contener al menos de forma individualizada grupos carboxilo o carboxilato (en forma de sal), además se consideran: dextranos, agarosa, galactano, carragenina, goma tara, harina de semilla de algarrobo, xantana, galactomanano, harina de guar, goma karaya, secalina, gliadina, tragacanto, glucosaminoglucanos.
- 60 Los polímeros B particularmente preferentes están seleccionados de poli(alcoholes vinílicos), poli(acrilatos sódicos), poli(estirenosulfonatos sódicos), carboximetilcelulosas, hidroxipropilmetilcelulosas y sus mezclas.
- 65 La cantidad total de polímero B (en relación con el componente sólido) asciende preferentemente a del 1 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 al 40 % en peso y de forma muy particularmente preferente del 2 al 35 % en peso.
- Además, las dispersiones empleadas de acuerdo con la invención pueden contener hasta el 49 % en peso (en relación con el componente sólido) de coadyuvantes, por ejemplo, tensioactivos, humectantes, antiespumantes, estabilizantes, pigmentos, colorantes, cargas, antioxidantes, fotoestabilizantes, biocidas, marcadores fluorescentes, tampones, reguladores del pH, espesantes, agentes de tixotropía y otros polímeros inertes. Sin embargo, preferentemente, la cantidad total de coadyuvantes se encuentra en como máximo el 40 % en peso, preferentemente en como máximo el 30 % en peso, de forma particularmente preferente en como máximo el 20 % en peso, de forma muy particularmente preferente en como máximo el 10 % en peso, de forma particularmente preferente en como máximo el 5 % en peso y más preferentemente en como máximo el 1 % en peso (respectivamente en relación con el componente sólido). Sin embargo, preferentemente no están contenidas ceras y/o disolventes.

A este respecto, los coadyuvantes se pueden incorporar ya durante la preparación del copolímero de poli(acetato de vinilo) A y/o del polímero B, siempre que los mismos no alteren la polimerización. También se pueden añadir coadyuvantes durante la preparación de la dispersión empleada como agente de revestimiento.

5 La dispersión adecuada puede contener una sustancia con actividad interfacial. Por ello se entiende sustancias que reducen la tensión interfacial con respecto al agua, tales como antiespumantes, tensioactivos y humectantes. Los mismos pueden estar contenidos además de los coloides protectores que se han mencionado anteriormente. Tales sustancias por norma general contienen grupos hidrófilos e hidrófobos. Se puede añadir una parte de las sustancias con actividad interfacial antes de la polimerización o se incorporan en primer lugar en la dispersión. Sirven para
10 evitar espuma, para mejorar la humectación así como para estabilizar las partes de monómeros que por sí solos no son solubles en agua, polímeros o aditivos, dado el caso también de pigmentos o cargas. Pueden estar contenidos tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfólicos o sus mezclas. Son ejemplo de esto tensioactivos aniónicos, tales como sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfatos de éter de alquilarilo, sulfonatos de alcohol graso, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo; ésteres y hemiésteres del ácido sulfosuccínico que dado el caso
15 pueden estar etoxilados; sales de metal alcalino y amonio de ácidos carboxílicos; tensioactivos anfólicos tales como aminoácidos sustituidos de cadena larga o betaínas; tensioactivos no iónicos, tales como poliglicoléteres de alquilo, alquilarilo, alcohol graso; copolímeros de bloques, alcoholes grasos y productos de adición de alquilfenol de óxido de etileno/óxido de propileno (OE/OP), sustancias naturales y sus derivados, organo(poli)siloxanos lineales que contienen grupos polares.

20 En una forma de realización preferente de la invención, la dispersión contiene al menos un tensioactivo aniónico o no iónico. De acuerdo con la invención se prefiere mantener reducido el contenido. La dispersión empleada de acuerdo con la invención puede contener tales sustancias con actividad interfacial en una cantidad de 0 a aproximadamente el 5,0 % en peso, en particular del 0,2 al 2,5 % en peso (en relación con el componente sólido).

25 Pueden estar contenidos polímeros inertes. Los mismos son distintos de los copolímeros de poli(acetato de vinilo) A y los polímeros B polares. Los polímeros inertes adecuados son por ejemplo polivinilpirrolidona o poli(ácidos carboxílicos) tales como poli(ácido(met)acrílico).

30 Como conservantes se pueden añadir ventajosamente benzoatos, sustancias amídicas y ésteres de ácido hidroxibenzoico u otros biocidas adecuados disponibles en el mercado en cantidades del 0,2 al 1 % en peso. Como otros aditivos, la dispersión de acuerdo con la invención puede contener hasta el 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso de estabilizantes UV. Como estabilizantes UV son particularmente adecuados los denominados compuestos HALS.

35 Por ejemplo, la dispersión adecuada de acuerdo con la invención puede contener también partes de plastificantes o resinas pegajosas, siendo menos adecuadas las sustancias de tipo parafina. La cantidad en relación con todo el agente de revestimiento debe encontrarse por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de forma particularmente preferente por debajo del 1 % en peso y de forma muy particularmente preferente por debajo del 0,1 % en peso. En particular, la cantidad debe ser tan reducida que los revestimientos resultantes no sean pegajosos (*tack-free*) después del secado.

40 En una forma de realización pueden estar contenidos también pigmentos y/o cargas en el agente de revestimiento empleado de acuerdo con la invención. Los mismos se pueden añadir mediante mezcla posteriormente a la dispersión o, preferentemente, la polimerización tiene lugar en presencia de las cargas. Son adecuadas en particular cargas orgánicas o inorgánicas que presentan un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 a aproximadamente
45 20 µm, por ejemplo de 0,5 a 10 µm. Por carga se ha de entender también pigmentos, siempre que los mismos no sean solubles en la fase acuosa. Como pigmentos/carga son adecuados en el marco de la presente invención por ejemplo sustancias inorgánicas que son inertes en las condiciones de almacenamiento. Son ejemplos de materiales inorgánicos adecuados fosilicatos, polvo de cuarzo, gel de sílice, sulfato de bario, óxidos de metal, zeolitas, minerales de calcio, óxido de aluminio o cinc. Los materiales inorgánicos mencionados se pueden emplear en solitario o en mezcla. La cantidad de las cargas en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención puede ascender a del 0 al 49 % en peso (en relación con el componente sólido).

50 La parte del componente sólido de la dispersión acuosa empleada de acuerdo con la invención debe ascender a entre el 30 y el 70 % en peso, en particular del 35 al 60 % en peso. Preferentemente, la composición está exenta de sustancias que no están permitidas por el derecho alimentario.

55 Preferentemente, las dispersiones deben estar exentas de disolventes orgánicos, es decir, deben estar contenidas solo pequeñas cantidades por debajo del 0,5 % en peso.

60 El valor de pH (23 °C) de la dispersión de polímeros empleada de acuerdo con la invención puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, preferentemente, el valor de pH (23 °C) se encuentra entre 3,5 y 9,0, de forma particularmente preferente entre 5,5 y 8,0 y en particular entre 6,5 y 8,0. A este respecto, cuando se ajusta el valor de pH mediante adición de agentes de neutralización, puede ocurrir dado el caso un cambio de la forma existente de
65

los polímeros, por ejemplo, un polímero puede pasar de la forma de dispersión a una forma disuelta, por lo que se pueden modificar las propiedades reológicas.

5 La viscosidad de la dispersión acuosa empleada de acuerdo con la invención debe ascender, a una temperatura de 20 a 40 °C, a entre 10 y 10.000 mPas, en particular por encima de 100 mPas (medición de cono-placa, norma DIN 53229). Estas dispersiones son estables y aptas para el almacenamiento. La viscosidad del agente de revestimiento terminado a 25 °C se encuentra preferentemente por debajo de 8.000 mPas, en particular por debajo de 5.000 mPas. La viscosidad se puede ajustar de tal manera que se respalde el comportamiento de aplicación, el comportamiento en un dispositivo de aplicación empleado dado el caso y la formación de película.

10 Las dispersiones acuosas adecuadas se pueden preparar de forma en sí conocida mediante mezcla de los componentes. A este respecto es apropiado preparar en primer lugar una dispersión de polímeros. Mediante neutralización de los grupos aniónicos se pueden ajustar entonces la viscosidad y el comportamiento en solución de la dispersión.

15 En general se conocen procedimientos para la aplicación de la dispersión acuosa sobre los sustratos en forma de lámina. Se puede aplicar una dispersión correspondiente, por ejemplo, mediante pulverización, laminación, impresión, aplicación con rasqueta o procedimientos similares. A este respecto se aplica el revestimiento líquido, puede licuarse y se evapora la parte de agua del revestimiento. Esto se puede acelerar, por ejemplo, mediante medidas adicionales tales como el paso de gases, por ejemplo aire, o mediante temperatura aumentada, por ejemplo, mediante aire caliente o irradiación IR. En caso de sustratos porosos, una parte del agua es absorbida también por el sustrato.

20 El experto en la materia conoce procedimientos de revestimiento para esto. Después del revestimiento se obtienen superficies no pegajosas. Las mismas se pueden almacenar, sin embargo, así mismo es posible continuar procesándolas directamente. Los sustratos tampoco se adhieren unos a otros durante el enrollado o el apilado después del secado del revestimiento.

30 Por ejemplo, es posible dotar a los sustratos revestidos de otras capas, por ejemplo, laminarlos o revestirlos. A este respecto se puede llevar a cabo la laminación o un revestimiento adicional en el lado del sustrato revestido con la dispersión acuosa, por ejemplo, con películas de polietileno, películas de poliéster o capas de sellado. Sin embargo, así mismo es posible que se apliquen en el lado del sustrato apartado de revestimiento otros revestimientos u otras capas.

35 De acuerdo con la invención solo es necesario que en el lado de la lámina compuesta dirigido hacia el interior se haya producido un revestimiento continuo con una dispersión empleada de acuerdo con la invención. El espesor de capa (en seco) debe ascender a de 2 a 100 g/m², por ejemplo de 3 a 50 g/m², preferentemente de 3 a 40 g/m².

40 En el procesamiento posterior, en el lado opuesto al revestimiento se pueden llevar a cabo también procedimientos de impresión para la aplicación de imágenes de impresión. Esto puede ocurrir inmediatamente antes del confeccionado adicional, sin embargo, ya en el lugar del fabricante de estos sustratos en forma de lámina se pueden llevar a cabo los procesos de impresión correspondientes.

45 A partir de los sustratos en forma de lámina revestidos de acuerdo con la invención se pueden producir envases. A este respecto, los sustratos suministrados, por ejemplo, en forma de rollo, se confeccionan hasta tamaños adecuados y se conforman hasta dar envases, dado el caso se adhieren unos a otros o se adhieren a sustratos de otra composición. A partir de los sustratos revestidos de acuerdo con la invención se pueden producir por ejemplo envases para alimentos, para productos que contienen aceite, para productos de olor intenso o artículos similares. A este respecto es apropiado de acuerdo con la invención que el lado revestido de acuerdo con la invención del sustrato en forma de lámina esté dirigido hacia el artículo que se va a envasar. En el lado exterior de la lámina pueden estar aplicadas, por ejemplo, las imágenes de impresión.

50 Los revestimientos producidos de acuerdo con la invención evitan una difusión o migración de sustancias oleosas a través del sustrato de soporte o desde el sustrato de soporte. En el marco de la presente invención, por compuestos oleosos se entiende sustancias sólidas, líquidas o incluso evaporables que presentan propiedades no polares. En particular se trata de sustancias basadas en hidrocarburos, por ejemplo, aceites alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o nafténicos (MOSH, MOAH) o incluso plastificantes. A este respecto se puede tratar de aceites y derivados.

60 Además se retienen también pequeñas cantidades de los aceites orgánicos conocidos por el revestimiento. A este respecto se puede tratar de aceites o grasas que están presentes en productos naturales, por ejemplo, aceites basados en hidrocarburos que no secan o que se semisechan.

65 Una tercera clase de compuestos que se ve obstaculizada en su difusión o migración son las sustancias basadas en hidrocarburos de bajo peso molecular que aparecen como sustancia olorosa o que están contenidos en carburantes de gasolina y diésel. Son ejemplos de tales compuestos terpenos o derivados, tales como limoneno o naftaleno.

En particular se evita la difusión de tales hidrocarburos a través de un revestimiento producido de acuerdo con la invención que contienen hidrocarburos lineales o cíclicos con más de 10 átomos de C, en particular también más de 12 átomos de C. Los mismos habitualmente son líquidos o sólidos, pero pueden migrar a través de diferentes sustratos.

5 Un sustrato provisto de un revestimiento según la invención reduce o evita que puedan migrar sustancias oleosas a través del sustrato. A este respecto, por ejemplo las sustancias que se encuentran en el lado externo del sustrato se mantienen alejadas del interior del envase. Otra forma de aplicación evita una migración de contaminaciones presentes en general en los sustratos de soporte. Por ejemplo, el papel reciclado puede contener también restos de disolventes de tintas de impresión. Se puede obstaculizar una difusión de tales contaminaciones. Otra forma de aplicación evita que puedan migrar sustancias de olor intenso a través de envases. En tales objetos se desea que los ingredientes olorosos no lleguen al exterior a través del envase.

15 Los sustratos multicapa pueden contener otras capas adicionales que asumen otras funciones, por ejemplo, como sustrato de soporte, para mejorar la resistencia al desgarro, como barrera frente el vapor de agua, como barrera contra gases especiales. Otras capas pueden servir como decoración o como capa de adhesión.

20 En su totalidad, a partir de los sustratos en forma de lámina revestidos descritos se pueden producir envases que dan un envase sencillo para productos de consumo diario. El mismo apantalla el contenido de las capas externas del envase o del entorno. Se reduce una migración o difusión de sustancias oleosas a través del sustrato revestido. La invención pone a disposición una composición sencilla para producir revestimientos correspondientes.

Ejemplos:

25 A continuación se explica con más detalle la invención mediante ejemplos. Las indicaciones de porcentaje significan porcentaje en peso, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

30 Se emplea una dispersión de poli(acetato de vinilo) que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA). La misma tiene el 55 % de componente sólido. Una pequeña parte de los grupos acetato está hidrolizada. Está contenido un 0,5 % de un emulsionante no iónico. Al 66,5 % de dispersión se añade el 1,5 % de poli(alcohol vinílico) (M_w 190.000 g/mol) y se mezcla con el 32 % de agua.

35 Componente sólido: 38,5 %
Viscosidad: 200 mPas

Ejemplo 2

40 Se emplean los mismos constituyentes que en el Ejemplo 1, variando sin embargo las cantidades. 70 % de dispersión de PVAc, 4,5 % de poli(alcohol vinílico) y 25,5 % de agua.

Componente sólido: 43 %
Viscosidad: 500 mPas

45 Ejemplo 3

Se emplea una dispersión de PVAc que está disponible en el mercado con la denominación Wormalit PM 5208 (Henkel AG & Co. KGaA) (componente sólido 55 %). 90 % de dispersión de PVAc, 1,5 % de poli(alcohol vinílico) y 8,5 % de agua.

50 Componente sólido: 51 %
Viscosidad: 8.000 mPas

Ejemplo 4

55 Al 62,5 % de una dispersión de poli(acetato de vinilo) que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA) se añade el 2,76 % de poli(alcohol vinílico) (M_w 190.000 g/mol) y se mezcla con el 34,74 % de agua.

Componente sólido: 37,1 %
pH (23 °C): 4

60 Ejemplo 5

El Ejemplo 4 se repite, ajustándose sin embargo la dispersión resultante con NaOH a un valor de pH (23 °C) de 7.

65 Componente sólido: 37,1 %
pH (23 °C): 7

Ejemplo 6

5 Al 62,5 % de una dispersión de poli(acetato de vinilo) que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA) se añade el 17,5 % de poli(acrilato sódico) y se mezcla con el 20 % de agua.
Componente sólido: 51,9 %

Ejemplo 7

10 Al 62,5 % de una dispersión de poli(acetato de vinilo), que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA) se añade el 15 % de poli(acrilato sódico) y el 2,75 % de poli(alcohol vinílico) (M_w 190.000 g/mol) y se mezcla con el 19,75 % de agua. La dispersión resultante se ajusta con NaOH a un valor de pH (23 °C) de 7. Componente sólido: 52,1 %
pH (23 °C): 7

Ejemplo 8

20 Al 62,5 % de una dispersión de poli(acetato de vinilo), que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA) se añade el 0,9 % de hidroxipropilmetilcelulosa y se mezcla con el 36,6 % de agua.
Componente sólido: 35,3 %

Ejemplo 9

25 Al 65 % de una dispersión de poli(acetato de vinilo), que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA) se añade el 5 % poli(estirenosulfonato sódico) y se mezcla con el 30 % de agua.
Componente sólido: 40,8 %

Ejemplo 10

30 Al 65 % de una dispersión de poli(acetato de vinilo), que está disponible en el mercado con la denominación Adhesin A6058 (Henkel AG & Co. KGaA) se añade el 1,8 % de sal sódica de carboximetilcelulosa y se mezcla con el 33,2 % de agua.
Componente sólido: 37,6 %

Ejemplo Comparativo 1

40 Se emplea una dispersión pura de poli(acetato de vinilo) (Adhesin A6058).
Componente sólido: 55 %
Viscosidad: 8500 mPas

Ejemplo Comparativo 2:

Dispersión de EVA (Vinamul 3161, Celanese) componente sólido: 59 %

Ejemplo Comparativo 3:
poliacrilato co-acrilonitrilo (Acronal 81 D, BASF) componente sólido: 60 %

Ejemplo Comparativo 4:
poliesteruretano (Dispercoll KA 8755, Bayer) componente sólido: 40 %

45 En el caso de las dispersiones empleadas en los Ejemplos Comparativos se trata de dispersiones disponibles en el mercado.

Realización del ensayo:

50 Sobre un sustrato se aplica con una rasqueta de caja o una rasqueta ajustable en cada caso una de las dispersiones de acuerdo con los Ejemplos 1 a 10 o de acuerdo con los Ejemplos Comparativos 1 a 4. Como sustrato se emplea en cada caso un sustrato de cartón (empresa HIG) 190 g/m².

55 El respectivo revestimiento se seca durante 24 h a 25 °C. El espesor de capa asciende aproximadamente a 20 µm (en seco).

Sobre un matraz de vidrio (100 ml boca ancha) se enrosca una tapa que presenta una abertura redonda de 4,2 cm. La misma se cubre con el respectivo sustrato revestido y se hermetiza con la tapa en el borde. La superficie revestida está en el exterior. En el matraz de vidrio se pone como sustancia de ensayo limoneno (50 mg sobre pasta

- de madera; simulación de hidrocarburos alifáticos/MOSH) o naftaleno (50 mg; simulación de hidrocarburos aromáticos/MOAH). Los matraces se envasan en cada caso en una bolsa de plástico que es reutilizable. Se almacenan a 25 °C. Después de distintos tiempos se toman muestras de olor de la bolsa para comprobar si la sustancia de ensayo de olor fuerte ha migrado a través de la superficie de sustrato revestida. En el caso de las sustancias de ensayo se trata de sustancias de olor intenso, que olfatoriamente se pueden determinar fácil e inequívocamente. En la Tabla 1 están reproducidos los resultados.

Tabla 1:

	Limoneno claramente comprobable	Limoneno primeros indicios	Naftaleno claramente comprobable	Naftaleno primeros indicios
Ejemplo 1	24 h	3 h	24 h	24 h
Ejemplo 2	> 24 h	4 h	> 24 h	24 h
Ejemplo 3	24 h	4 h	24 h	6 h
Ejemplo 4	> 24 h	3 h	> 24 h	7 h
Ejemplo 5	> 24 h	5 h	> 24 h	> 24 h
Ejemplo 6	25 h	3 h	26 h	24 h
Ejemplo 7	25 h	3 h	26 h	24 h
Ejemplo 8	25 h	19 h	26 h	25 h
Ejemplo 9	> 24 h	20 h	> 70 h	> 24 h
Ejemplo 10	> 70 h	20 h	> 70 h	> 24 h
Ejemplo Comparativo 1	24 h	3 h	24 h	6 h
Ejemplo Comparativo 2	2 h	2 h	2 h	2 h
Ejemplo Comparativo 3	2 h	2 h	6 h	5 h
Ejemplo Comparativo 4	5 h	5 h	2 h	2 h

- Se mostró que ya con el uso de una dispersión pura de poli(acetato de vinilo) (Ejemplo Comparativo 1), las sustancias de ejemplo de bajo peso molecular se retienen durante tiempos más prolongados que con otros revestimientos (Ejemplos Comparativos 2 a 4). Sorprendentemente se pueden mejorar claramente de nuevo las propiedades de barrera mediante la adición de un polímero polar adicional a una dispersión acuosa de poli(acetato de vinilo) (Ejemplos 1 a 10).

- En la práctica, los envases a base de sustratos de cartón revestidos con frecuencia se producen mediante plegado de sustratos planos correspondientes. Aquí se puede producir un daño del revestimiento. Para ensayar el comportamiento de sustratos revestidos de acuerdo con la invención en estas condiciones se examinaron, correspondientemente a la forma de proceder anterior, sustratos que después de la producción del respectivo revestimiento se habían doblado 180° una vez en el centro y se habían vuelto a desplegar. En la Tabla 2 están reproducidos los resultados.

Tabla 2:

	Limoneno claramente comprobable	Limoneno primeros indicios	Naftaleno claramente comprobable	Naftaleno primeros indicios
Ejemplo 1	24 h	3 h	24 h	24 h
Ejemplo 2	24 h	4 h	24 h	6 h
Ejemplo Comparativo 1	2 h	2 h	2 h	2 h

- Se muestra que en estas condiciones en el caso del uso de una dispersión pura de poli(acetato de vinilo) (Ejemplo Comparativo 1), las sustancias de ejemplo de bajo peso molecular se retienen solo insuficientemente. Gracias al empleo de una combinación de poli(acetato de vínico) y poli(alcohol vínilico) (Ejemplos 1 y 2), las propiedades de barrera todavía están marcadas a pesar del plegado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una dispersión acuosa que contiene al menos el 50 % en peso (en relación con el componente sólido) de al menos un copolímero de poli(acetato de vinilo) A y al menos un polímero B diferente del mismo, presentando el polímero B grupos hidroxilo y/o iónicos para la producción de un revestimiento de barrera sobre sustratos en forma de lámina.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que se evita la difusión de sustancias oleosas, en particular hidrocarburos o derivados de hidrocarburos con más de 10 átomos de C.
- 15 3. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el polímero B está seleccionado de poli(alcoholes vinílicos), polielectrolitos, derivados de celulosa, derivados de quitosano y sus mezclas.
- 20 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el polímero B está seleccionado de poli(alcoholes vinílicos) que presentan un grado de hidrólisis entre el 70 y el 99 % en peso.
- 25 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que los polielectrolitos están seleccionados de polianfolitos, goma arábiga, copolímeros de la vinilpirrolidona con al menos un monómero que contiene un grupo amonio cuaternario, y sales de los poli(ácidos acrílicos), de los poli(ácidos metacrílicos), de las poli(ácido acrílico-co-acroleínas), de los poli(ácidos alginicos), de las pectinas, de los poli(ácidos fosfóricos), de los poli(ácidos vinilfosfóricos), de los poli(ácidos vinilsulfónicos), de los ácidos poli(vinilsulfúricos) y de los poli(ácidos estireno-4-sulfónicos).
- 30 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que los derivados de celulosa están seleccionados de hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa.
- 35 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que los derivados de quitosano están seleccionados de piroglutamato de quitosano, lactato de quitosano e hidroxipropilquitosano.
- 40 8. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la cantidad total de polímero B (en relación con el componente sólido) asciende a del 1 al 50 % en peso.
- 45 9. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la dispersión está exenta de ceras y/o disolventes.
- 50 10. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la dispersión se aplica sobre sustratos porosos como revestimiento, en particular sobre papel o cartón.
11. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el revestimiento presenta un espesor (en seco) de 3 a 40 g/m².
12. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el sustrato está configurado como envase y el revestimiento de barrera está configurado en el lado interior del envase.
13. Envase para envolver productos, caracterizado por que el envase en el lado dirigido hacia el producto presenta un revestimiento que está producido mediante el uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Envase de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el envase está impreso por el lado externo.
15. Envase de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 13 a 14, caracterizado por que el envase comprende un sustrato multicapa, estando contenida al menos una capa de papel o cartón con un revestimiento de barrera.