

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 896**

51 Int. Cl.:

<b>D21H 19/16</b>	(2006.01) <b>B65D 85/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 2/22</b>	(2006.01) <b>D21H 11/14</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/12</b>	(2006.01) <b>D21H 19/58</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/20</b>	(2006.01) <b>D21H 19/34</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/52</b>	(2006.01)	
<b>D21H 19/54</b>	(2006.01)	
<b>B65D 65/42</b>	(2006.01)	
<b>D21H 27/10</b>	(2006.01)	
<b>B65D 30/00</b>	(2006.01)	
<b>B65D 5/56</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2012 PCT/EP2012/074189**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13083504**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2012 E 12794343 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2788549**

54 Título: **Envase de papel y cartón con revestimiento de barrera**

30 Prioridad:

**06.12.2011 US 201161567145 P**  
**06.12.2011 EP 11192104**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.03.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SEYFFER, HERMANN;**  
**CIMPEANU, CARMEN-ELENA;**  
**DIEHL, HEIKO;**  
**MIJLOVIC, DARIJO;**  
**VAN MEER, ANDRÉ;**  
**VAN DELFT, JAN y**  
**VAN SLUIJS, CHRISTOF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 658 896 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**

Envase de papel y cartón con revestimiento de barrera

5 La presente invención se refiere a envases de papel o cartón producidos a partir de papel contaminado con aceite mineral (por ejemplo, reciclado) con una capa de barrera obtenible mediante la aplicación de una dispersión polimérica acuosa que comprende un copolímero obtenible por polimerización en emulsión de (met)acrilatos de alquilo C1-C4, monómeros de ácido y opcionalmente monómeros adicionales en presencia de un compuesto de carbohidrato, en el que la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de +10 a + 45 °C. La capa de barrera puede estar situada en una de las superficies del envase, o formar una de múltiples capas de un revestimiento de envasado multicapa o estar situada como revestimiento en un lado de una bolsa interior situada dentro del envase. La invención también se refiere al uso de la dispersión polimérica para producir una capa de barrera contra sustancias orgánicas hidrófobas volátiles.

15 El envase de cartón generalmente se produce a partir de papel reciclado. En el caso de papel impreso, especialmente periódico, el papel reciclado puede comprender residuos de aceite mineral de las tintas de impresión utilizadas generalmente para imprimir periódicos. Incluso a temperatura ambiente, los compuestos volátiles se evaporan de estos residuos y, en el caso del envasado de alimentos, se depositan en los artículos alimenticios envasados en la caja, por ejemplo, pasta, sémola, arroz o copos de maíz. Incluso la mayoría de las bolsas interiores actualmente utilizadas, que están hechas de película de polímero, no ofrecen una protección adecuada. Los estudios llevados a cabo por el Cantonal Laboratory de Zurich detectaron un nivel apreciable de residuos de aceite mineral en los alimentos que se habían envasado en envases producidos con papel reciclado. Los componentes del aceite mineral volátil son predominantemente hidrocarburos parafínicos y nafténicos, que se sabe que son perjudiciales para la salud, e hidrocarburos aromáticos, especialmente los de 15-25 átomos de carbono.

25 En consecuencia, existe la necesidad de reducir el riesgo de que los alimentos se contaminen con residuos de aceites minerales u otros compuestos orgánicos volátiles que pueden perjudicar la calidad de los productos envasados. Este grupo incluye, por ejemplo, los venenos medioambientales actualmente debatidos y los compuestos nocivos de tintes, plastificantes, fotoiniciadores y otras fuentes, que pueden terminar en el envasado a través del proceso de reciclaje de papel, por ejemplo: isopropiltioxantano (ITX), benzofenona, 4-metilbenzofenona, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos (por ejemplo, erucamida). Una posibilidad sería prescindir del reciclaje de periódicos en la producción de cartón para el envasado de alimentos. Esto es indeseable por razones ecológicas e impracticable debido a la insuficiente disponibilidad de celulosa virgen.

30 Otra solución sería prescindir de aceites minerales en las tintas de impresión para papel de periódico. Pero esto se enfrenta a obstáculos tecnológicos, particularmente con respecto a la resistencia a la limpieza de la impresión en la superficie del papel. Los revestimientos de barrera repelentes de la grasa y el aceite son conocidos en el sector del envase. El documento WO 2006/053849, por ejemplo, describe revestimientos basados en composiciones poliméricas a base de agua para papel y cartón. Los polímeros muestran buenas propiedades de barrera contra sustancias grasas líquidas, pero se ha observado que esto no necesariamente proporciona también un buen efecto de barrera contra las sustancias que penetran en forma gaseosa, ya que los mecanismos de transporte para las sustancias permeantes son diferentes. En el caso de los aceites y grasas líquidos, el transporte se realiza a través de las fibras, en lo cual las fuerzas capilares y la humectación de la superficie juegan un papel. En el caso de problemas con la transferencia de sustancias en forma gaseosa, no son importantes la capilaridad ni la humectación, sino la sorción, difusión y porosidad.

También existe la necesidad de revestimientos con comportamiento de barrera en relación con otras sustancias hidrófugas no críticas, pero que migran, por ejemplo aromas.

45 Las solicitudes de patente europea con los números de publicación EP11168090.6 y EP11168097.1 (números de solicitud de los Estados Unidos 61/491248 y 61/491250) describen envases de papel y cartón con revestimientos de barrera. Las dispersiones poliméricas descritas en la presente memoria proporcionan una buena barrera a los constituyentes de aceite mineral volátil. Sin embargo, existen ciertas técnicas de aplicación, en las que la composición de revestimiento se expone a alto cizallamiento, donde la composición de revestimiento se vuelve inestable, lo que tiene un efecto perturbador en muchas aplicaciones de revestimiento. El proceso de revestimiento puede conducir, por ejemplo, a la formación de coágulos en rollos y rodillos rotatorios, a la formación de coágulos en un raspador o cuchilla o a la formación de coágulos en operaciones de bombeo o a la formaciones de residuos en rollos en procesos de impresión (por ejemplo, impresión flexográfica y otros).

55 Es un objeto de la presente invención proporcionar envases que a pesar del uso de papel reciclado contaminado con aceite mineral reduzcan el riesgo de que los contenidos envasados se contaminen con constituyentes de aceites minerales volátiles, o que generalmente ofrezcan protección contra productos envasados que se vean perjudicados por compuestos orgánicos volátiles que pasan al envase, o que estén dotados de una barrera contra los aromas y que también se puedan producir de forma fiable usando una composición de revestimiento muy estable al cizallamiento.

Este objeto se consigue de acuerdo con la presente invención mediante un envase de papel o cartón producido al menos parcialmente a partir de papel contaminado con aceite mineral (por ejemplo, reciclado), en el que el envase incluye al menos una capa de barrera obtenible mediante la aplicación de una dispersión polimérica acuosa que comprende al menos un copolímero obtenible por polimerización en emulsión de

- 5 (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros de ácido, por ejemplo, seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,  
 (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y  
 (d) de 0 a 10 % en peso de monómeros adicionales distintos de los monómeros (a) a (c),

10 en el que el copolímero está constituido por los monómeros principales (a) en una proporción de al menos 70 % en peso, en el que la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de +10 a + 45 °C, en el que la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de carbohidrato,

15 en el que la capa de barrera puede estar situada en una o más de las superficies del envase, o la capa de barrera puede formar al menos una de múltiples capas de un revestimiento del envase multicapa o la capa de barrera puede estar situada como un revestimiento en al menos un lado de una bolsa interior situada dentro del envase. El envase es útil en particular para alimentos.

20 Sorprendentemente, se ha observado que el uso de compuestos carbohidratos, especialmente el uso de polisacáridos degradados, es decir, de carbohidratos de cadena corta (por ejemplo, maltodextrinas, jarabe de glucosa) en la polimerización conduce a una clara mejora en la estabilidad al cizallamiento de las dispersiones poliméricas obtenidas y, contrariamente a las expectativas, no tiene un efecto adverso en la eficacia de la barrera.

25 Por aceite mineral contaminado se entiende que el papel comprende cantidades de hidrocarburos volátiles, especialmente parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles que tienen hasta 25 átomos de carbono, que son detectables por métodos de análisis habituales. Los hidrocarburos volátiles son hidrocarburos que tienen hasta 25 átomos de carbono, por ejemplo de 5 a 22 átomos de carbono. En una realización de la invención, la contaminación con aceite mineral proviene de tintas de impresión y comprende parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles.

Los compuestos orgánicos volátiles e hidrófobos tienen una solubilidad de menos de 1 % en peso y preferiblemente menos de 0,1 % en peso en agua a 20 °C y un peso molecular de menos de 500 y preferiblemente menos de 350.

30 En lo sucesivo, la designación "(met)acril ..." y designaciones similares se utilizan como una notación abreviada de "acril ... o metacril ...".

35 Las dispersiones poliméricas a usar de acuerdo con la invención son dispersiones de polímeros en un medio acuoso. Un medio acuoso puede ser, por ejemplo, agua completamente libre de iones o una mezcla de agua con un disolvente miscible tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferiblemente, no se usan disolventes orgánicos. El contenido de sólidos de las dispersiones está preferiblemente en el intervalo de 15 a 75 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60 % en peso y más particularmente superior a 50 % en peso. El contenido de sólidos se puede establecer, por ejemplo, mediante un ajuste apropiado de la cantidad de agua utilizada en la polimerización en emulsión y/o de las cantidades de monómeros. El tamaño medio de las partículas de polímero dispersas en la dispersión acuosa está preferiblemente por debajo de 400 nm y más particularmente por debajo de 300 nm. El tamaño medio de las partículas está más preferiblemente entre 70 y 250 nm o entre 80 y 150 nm. El tamaño medio de las partículas aquí se refiere al valor d<sub>50</sub> de la distribución del tamaño de las partículas, es decir, el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor d<sub>50</sub>. La distribución del tamaño de las partículas se puede determinar según el método conocido usando una ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039) El pH de la dispersión del polímero puede ajustarse a un pH superior a 4, especialmente a un pH entre 5 y 9.

45 Los copolímeros a usar de acuerdo con la presente invención son polímeros en emulsión que se pueden obtener por polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres. El copolímero está formado por uno o más monómeros principales (a), que se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los monómeros principales (a) se usan en una proporción de no menos de 70 % en peso y más preferiblemente en una proporción de no menos de 75 % en peso, por ejemplo de 79,5 a 99,5 % en peso, basado en la suma total de todos los monómeros. Los monómeros principales (a) particularmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de n-butilo.

5 El copolímero está formado por uno o más monómeros de ácidos (b). Los monómeros de ácidos son monómeros polimerizables por radicales libres etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido, por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Por ejemplo, son adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los monómeros ácidos (b) se seleccionan preferiblemente de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los monómeros ácidos (b) se usan de 0,1 a 5 % en peso y preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, basado en la suma total de todos los monómeros.

10 El copolímero puede estar formado opcionalmente por acrilonitrilo como monómero adicional (c) en una proporción de 0 a 20 % en peso, basado en la suma total de todos los monómeros. En una realización de la invención, el copolímero se forma a partir de acrilonitrilo de 1-20 % en peso y preferiblemente de 2-20 % en peso.

El copolímero puede estar formado opcionalmente por monómeros adicionales (d) distintos de los monómeros (a) a (c). La cantidad de monómeros adicionales (d) es de 0 a 10 % en peso o de 0 a 5 % en peso, basado en la suma total de todos los monómeros. Una realización utiliza de 0,1 a 10 % en peso o de 0,1 a 5 % en peso de monómeros adicionales (d). Otra realización no utiliza monómeros adicionales distintos de los monómeros (a) a (c).

15 Los monómeros adicionales (d) se pueden seleccionar del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados distintos de acrilonitrilo, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de los mismos. Los (met)acrilatos de alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, tales como el acrilato de 2-etilhexilo, son adecuados, por ejemplo. Las mezclas de (met)acrilatos de alquilo también son adecuadas en particular. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo. Los compuestos aromáticos de vinilo útiles incluyen viniltolueno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. El metacrilonitrilo es un ejemplo de nitrilos. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. El vinil metil éter y el vinil isobutil éter son ejemplos de éteres vinílicos adecuados. Se da preferencia a éteres vinílicos de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono y dos enlaces dobles olefínicos se pueden mencionar butadieno, isopreno y cloropreno. Se prefieren como otros monómeros acrilatos y metacrilatos de alquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> y compuestos aromáticos de vinilo, especialmente estireno y mezclas de los mismos como otros monómeros (d). Son muy particularmente preferidos acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno y también mezclas de los mismos. Otros monómeros (d) también incluyen, por ejemplo, monómeros que contienen hidroxilo, especialmente (met)acrilatos de hidroxialquilo y también (met)acrilamida. Otros monómeros (d) adicionales incluyen además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino (met)acrilatos tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los monómeros reticulantes también pueden mencionarse como monómeros adicionales (d).

En una realización de la invención, el copolímero se puede obtener a partir de

(a) 79,5 al 99,5 % en peso de uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

40 (b) 0,5 a 5 % en peso de uno o más monómeros de ácidos seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,

(c) 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo, y

ningún monómero además de los monómeros (a) a (c).

45 Los monómeros del copolímero están adaptados en términos de tipo y cantidades de manera que la temperatura de transición vítrea del polímero en emulsión está en el intervalo de +10 a +45 °C, preferiblemente de +15 a +40 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08 "temperatura del punto medio").

50 La polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de al menos un compuesto carbohidrato. El compuesto carbohidrato se puede seleccionar de oligosacáridos (constituidos por 2 a 10 unidades de sacárido) y polisacáridos (constituidos por más de 10 unidades de sacárido), especialmente de polisacáridos degradados, preferiblemente almidón degradado, hemicelulosas degradadas o quitosano degradado. La maltodextrina y el jarabe de glucosa son particularmente preferidos. La polimerización en emulsión utiliza preferiblemente de 10 a 200 partes en peso y más preferiblemente de 20 a 150 partes en peso o de 30 a 150 partes en peso de compuesto carbohidrato por 100 partes en peso de monómero a polimerizar.

Los almidones de partida útiles para preparar los almidones degradados a usar de acuerdo con la presente invención incluyen todos los almidones nativos tales como almidones de maíz, trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patata, guisantes, tapioca, sorgo o sagú. También son de interés aquellos almidones naturales que tienen un alto contenido de amilopectina tales como almidón de maíz de cera y almidón de patata de cera. El contenido de amilopectina de estos almidones está por encima del 90 %, habitualmente en el intervalo de 95 a 100 %. Los almidones modificados químicamente por eterificación o esterificación también pueden usarse para preparar las dispersiones poliméricas de la presente invención. Dichos productos son conocidos y están disponibles comercialmente. Se preparan, por ejemplo, por esterificación de almidón nativo o almidón nativo degradado con ácidos inorgánicos u orgánicos, sus anhídridos o cloruros. De particular interés son los almidones degradados fosfatados y acetilados. El método más común para eterificar los almidones consiste en tratar el almidón con compuestos halógenos orgánicos, epóxidos o sulfatos en una solución acuosa alcalina. Los éteres de almidón conocidos son alquil éteres, hidroxialquil éteres, carboxialquil éteres y alil éteres. Los productos de reacción de almidones con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio también son útiles. Se da preferencia particular a almidones nativos degradados, más particularmente almidones nativos degradados a maltodextrina o a jarabe de glucosa. Otros almidones adecuados incluyen almidones modificados catiónicamente, es decir, compuestos de almidón que tienen grupos amino o grupos de amonio. La degradación de los almidones puede efectuarse enzimáticamente, oxidativamente o hidrolíticamente a través de la acción de ácidos o bases. Los almidones degradados están disponibles comercialmente. Sin embargo, también es posible que un almidón natural se degrade primero, por ejemplo enzimáticamente, en un medio acuoso y, después de que se haya detenido la degradación enzimática, que la polimerización en emulsión de los monómeros se lleve a cabo de acuerdo con la presente invención en la solución acuosa o dispersión resultante del almidón degradado. Los compuestos de carbohidrato, más particularmente los almidones degradados, tienen, por ejemplo, una viscosidad intrínseca  $\eta_i$  de menos de 0,07 dl/g o menos de 0,05 dl/g. La viscosidad intrínseca  $\eta_i$  está preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,06 dl/g. La viscosidad intrínseca  $\eta_i$  se determina de acuerdo con la norma DIN EN1628 a una temperatura de 23 °C.

El valor DE es una forma alternativa de caracterizar el grado de degradación de polisacáridos, más particularmente de almidones, que es muy común en el campo. DE indica el equivalente de dextrosa y se refiere a la fracción porcentual de azúcar reductor en la sustancia seca. Corresponde a la cantidad de glucosa (= dextrosa) que tendría la misma potencia de reducción por cada 100 g de sustancia seca. El valor DE es una medida de cuánto ha avanzado la degradación del polímero; por lo tanto, los productos obtenidos que tienen un bajo valor de DE retienen una alta proporción de polisacáridos y un bajo contenido de azúcares de bajo peso molecular, mientras que los productos de alto valor DE están compuestos principalmente solo por azúcares de bajo peso molecular. Ejemplos de almidones degradados adecuados son maltodextrina y jarabe de glucosa. Las maltodextrinas preferidas tienen viscosidades intrínsecas en el intervalo de no menos de aproximadamente 0,04 a 0,06 dl/g, valores DE de 3 a 20 y masas molares  $M_w$  en el intervalo de 15.000 a 20.000 g/mol. El jarabe de glucosa preferido tiene viscosidades intrínsecas en el intervalo de 0,02 a 0,04 dl/g, valores DE en el intervalo de 20 a 30 y masas molares  $M_w$  en el intervalo de 3.000 a 6.000 g/mol. Debido a su método de fabricación, estos productos se obtienen en forma de soluciones acuosas y también se comercializan como tales. Las soluciones adecuadas de maltodextrinas tienen contenidos de sólidos de 50 a 70 %, mientras que las soluciones adecuadas de jarabe de glucosa tienen contenidos de sólidos de 70 a 95 %. Sin embargo, especialmente las maltodextrinas también están disponibles en forma de polvo pulverizado.

Los copolímeros se pueden obtener mediante polimerización en emulsión, en cuyo caso se trata de un polímero en emulsión. Una polimerización en emulsión generalmente utiliza emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores/estabilizantes como compuestos tensioactivos para aumentar la dispersión de monómeros en el medio acuoso. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que en la solvatación se unen a grandes cantidades de agua y son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua. A diferencia de los emulsionantes, generalmente no disminuyen la tensión superficial entre las partículas de polímero y el agua. Se encuentra una descripción detallada de los coloides protectores adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Los coloides protectores útiles incluyen, por ejemplo, polímeros anfífilos, es decir, polímeros que tienen grupos hidrófobos e hidrófilos. Pueden considerarse polímeros naturales, tales como almidón o polímeros sintéticos. Los emulsionantes útiles incluyen sustancias tensioactivas aniónicas y no iónicas cuyo peso molecular medio numérico generalmente está por debajo de 2000 g/mol o preferiblemente por debajo de 1500 g/mol, mientras que el peso molecular promedio en número de los coloides protectores es superior a 2000 g/mol, para ejemplo en el intervalo de 2.000 a 100.000 g/mol y más particularmente en el intervalo de 5.000 a 50.000 g/mol.

Los emulsionantes aniónicos y no iónicos se usan preferiblemente como sustancias tensioactivas. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo alcoholes grasos etoxilados  $C_8$ - $C_{36}$  que tienen un grado de etoxilación en el intervalo de 3 a 50, mono-, di- y tri-alkuilfenoles  $C_4$ - $C_{12}$  etoxilados que tienen un grado de etoxilación en el intervalo de 3 a 50, sales de metales alcalinos de ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo  $C_8$ - $C_{12}$ , sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquilsulfónicos  $C_{12}$ - $C_{18}$  y sales de metales alcalino y de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos  $C_9$ - $C_{18}$ . Cuando se usan (co)emulsionantes y/o coloides protectores como auxiliares para dispersar los monómeros, las cantidades usadas de los mismos están, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, basado en los monómeros. Los nombres comerciales de los emulsionantes

son, por ejemplo, Dowfax® A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekamil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Lumiten® ISC, Disponil® NLS, Disponil LDBS 20, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. La sustancia tensioactiva se usa generalmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, basado en los monómeros a ser polimerizados.

5 La temperatura de polimerización en emulsión generalmente está en el intervalo de 30 a 130°C y preferiblemente en el intervalo de 50 a 90°C. La polimerización también se puede llevar a cabo bajo presión, por ejemplo a una presión de hasta 15 bar, por ejemplo de 2 a 10 bar. El medio de polimerización puede consistir solo en agua pero también en mezclas de agua con líquidos miscibles tales como metanol. Es preferible usar solo agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo no solo como una operación por lotes sino también en la forma de un proceso de adición de corriente de alimentación, que incluye el modo en etapas o en gradiente. Se da preferencia al proceso de adición de corriente de alimentación donde una porción del lote de polimerización se carga inicialmente, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza incipientemente y se mezcla posteriormente con el resto del lote de polimerización continuamente o en etapas, típicamente a través de dos o más espacialmente separados corrientes de alimentación de las cuales una o más comprenden los monómeros en forma pura o emulsionada.

15 El proceso de polimerización en emulsión puede utilizar las sustancias auxiliares conocidas habituales, por ejemplo iniciadores solubles en agua y agentes de transferencia de cadena. Los iniciadores solubles en agua para una polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio o de metal alcalino de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Los sistemas iniciadores Redox (reducción-oxidación) también son adecuados. Los sistemas iniciadores redox consisten en uno o más de un agente reductor habitualmente inorgánico y uno o más de un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los iniciadores mencionados anteriormente para una polimerización en emulsión. Los componentes reductores son, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales de metales alcalinos de ácido disulfuro tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, tales como bisulfito de acetona o agentes reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse junto con compuestos metálicos solubles donde el componente metálico puede existir en dos o más estados de valencia. Los sistemas iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de sodio o hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente reductor, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico. Los compuestos mencionados se usan habitualmente en forma de soluciones acuosas, estando determinada la concentración más baja por la cantidad de agua tolerable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad en agua del compuesto en cuestión. En general, la concentración está en el intervalo de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso y más preferiblemente de 1,0 a 10 % en peso, basado en la solución. La cantidad de iniciadores está generalmente en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso y preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso, basado en los monómeros a polimerizar. También pueden usarse dos o más iniciadores diferentes en una polimerización en emulsión. Para eliminar los monómeros residuales, el iniciador también se añade generalmente después de que ha terminado la polimerización en la emulsión real.

40 En una realización del proceso de acuerdo con la presente invención, al menos 15 % en peso del iniciador se carga inicialmente en el medio acuoso junto con al menos parte del compuesto de carbohidrato y opcionalmente un látex de siembra, y los monómeros y el resto del iniciador se dosifican en esta carga inicial en condiciones de polimerización. También es posible incluir de 1 a 10 % en peso del monómero total a polimerizar en la carga inicial además del iniciador y el látex de siembra opcional. El resto del monómero, el resto del iniciador y cualquier compuesto de carbohidrato se dosifican después en la carga inicial después de que ha comenzado la polimerización, en condiciones de polimerización, aunque el monómero y el iniciador se añaden preferiblemente de forma separada el uno del otro. En condiciones de polimerización debe entenderse como que la mezcla de reacción en la carga inicial se ha calentado a la temperatura requerida a la que procede la polimerización.

50 La polimerización se lleva a cabo en presencia de compuestos de carbohidrato, que se pueden cargar o añadir inicialmente al recipiente de polimerización junto con el monómero. Opcionalmente, se pueden añadir fracciones adicionales de compuestos de carbohidrato después de la polimerización.

Se pueden usar agentes de transferencia de cadena en la polimerización, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar, lo que reduce la masa molar. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen un grupo tiol tal como terc-butil mercaptano, mercaptoetil propionato, 2-etilhexil tioglicolato, etil tioglicolato, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, n-dodecil mercaptano o terc-dodecil mercaptano. También es posible usar agentes de transferencia de cadena sin grupo tiol, por ejemplo terpinoleno. En una realización preferida, el polímero en emulsión se ha preparado usando de 0,05 a 0,5 % en peso, basado en la cantidad de monómero, de al menos un agente de transferencia de cadena.

La dispersión polimérica utilizada para revestir el envase puede consistir únicamente en el polímero en emulsión disperso en agua para el uso de acuerdo con la invención. Sin embargo, la dispersión polimérica en cuestión también puede comprender otras sustancias añadidas, por ejemplo, cargas, agentes antibloqueo, colorantes, agentes de control de flujo, pigmentos, aglutinantes o espesantes.

5 La dispersión polimérica también puede ser parte de composiciones de revestimiento de papel y/o combinarse con pigmentos y aglutinantes usados habitualmente en hojas de revestimiento de papel, con la condición de que como resultado el efecto barrera no se vea comprometido en exceso. Las composiciones de revestimiento de papel, además de agua, generalmente comprenden pigmentos, aglutinantes y auxiliares para establecer las propiedades reológicas requeridas, por ejemplo espesantes. Los pigmentos están generalmente en un estado de dispersión en  
10 agua. La composición de revestimiento de papel generalmente comprende pigmentos en una cantidad de preferiblemente al menos 80 % en peso, por ejemplo de 80 a 95 % en peso o de 80 a 90 % en peso, basado en el contenido total de sólidos. Los pigmentos blancos se contemplan en particular. Los pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos de sales metálicas tales como, por ejemplo, sulfato de calcio, sulfato de aluminato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio y carbonato de calcio, de los cuales se prefieren pigmentos de carbonato, más particularmente carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser carbonato de calcio natural molido (GCC), carbonato de calcio precipitado (PCC), cal o tiza. Los pigmentos de carbonato de calcio adecuados están disponibles, por ejemplo, como Covercarb® 60, Hydrocarb® 60 o Hydrocarb® 90 ME. Otros pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, sílices, alúminas, hidrato de aluminio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, caolín, tierras arcillosas, talco o dióxido de silicio. Otros pigmentos adecuados están disponibles, por ejemplo, como Capim® MP  
15 50 (arcilla), Hydragloss® 90 (arcilla) o talco C10.

En una realización de la invención, el al menos un copolímero se usa en combinación con, por ejemplo, hasta 1 parte en peso de pigmentos, preferiblemente pigmentos en forma de plaquetas, basado en 1 parte en peso de copolímero. Ejemplos de pigmentos en forma de plaquetas son talco, arcilla o mica. El talco es el preferido. Las relaciones de aspecto preferidas (relación entre longitud y grosor) están por encima de 10.

25 La dispersión polimérica a usar de acuerdo con la presente invención se puede usar en combinación con otros aglutinantes poliméricos diferentes, con la condición de que como resultado el efecto barrera no se vea comprometido excesivamente. Preferiblemente, se usan aglutinantes adicionales en cantidades de no más de 20 partes en peso, no más de 10 partes en peso, no más de 5 partes en peso, todas basadas en 100 partes en peso de compuesto de carbohidrato, o ninguna sustancia en absoluto. Las funciones más importantes de los aglutinantes en  
30 composiciones de revestimiento de papel son unir los pigmentos al papel y los pigmentos entre sí y, en cierta medida, rellenar vacíos entre las partículas de pigmento. Por cada 100 partes en peso de pigmentos, la cantidad de aglutinante orgánico utilizado (en términos de sólidos aglutinantes, es decir, sin agua u otro líquido disolvente a 21 °C, 1 bar) es, por ejemplo, del orden de 1 a 50 partes en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 25 partes en peso o en el intervalo de 5 a 20 partes en peso. Los aglutinantes adicionales útiles incluyen aglutinantes basados en sustancias naturales, más particularmente aglutinantes basados en almidón, y también aglutinantes sintéticos, más particularmente polímeros en emulsión que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión. Un aglutinante basado en almidón debe entenderse en este contexto que se refiere a cualquier almidón nativo, modificado o degradado añadido después de la polimerización. Los almidones nativos pueden consistir en amilosa, amilopectina o mezclas de los mismos. Los almidones modificados pueden comprender almidón oxidado, ésteres de almidón o éteres de almidón. La hidrólisis puede usarse para reducir el peso molecular del almidón (almidón degradado). Los posibles productos de degradación incluyen oligosacáridos o dextrinas. Los almidones preferidos son almidón de cereal, almidón de maíz y almidón de patata. Se da preferencia particular al almidón de cereal y al almidón de maíz y se le da una preferencia muy particular al almidón de cereal.

Los aglutinantes sintéticos adicionales distintos de los polímeros a usar de acuerdo con la presente invención consisten preferiblemente en los denominados monómeros principales en un grado de al menos 40 % en peso, preferiblemente hasta un grado de al menos 60 % en peso y más preferiblemente hasta un grado de al menos 80 % en peso. Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen (met)acrilatos de alquilo que tienen un resto alquilo C1-C10, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Las mezclas de (met)acrilatos de alquilo también son adecuadas en particular. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo. Los compuestos vinilaromáticos útiles incluyen viniltolueno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Ejemplos específicos de éteres vinílicos son vinil metil éter y vinil isobutil éter. Se da preferencia a éteres vinílicos de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de hidrocarburos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos son etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

Los monómeros principales preferidos son (met)acrilatos de alquilo C1-C10 y mezclas de los mismos con compuestos vinilaromáticos, más particularmente estireno, o hidrocarburos que tienen 2 dobles enlaces, más particularmente butadieno, o mezclas de tales hidrocarburos con compuestos vinilaromáticos, más particularmente estireno. En el caso de mezclas de hidrocarburos alifáticos (más particularmente butadieno) con compuestos vinilaromáticos (más particularmente estireno), la relación puede ser, por ejemplo, entre 10:90 a 90:10, más particularmente 20:80 a 80:20. Los monómeros principales particularmente preferidos son el butadieno y las mezclas anteriores de butadieno y estireno. Además de los monómeros principales, el polímero en emulsión útil como aglutinante puede comprender monómeros adicionales, por ejemplo monómeros que tienen grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se da preferencia a grupos de ácido carboxílico. Los ejemplos específicos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. El nivel de ácidos etilénicamente insaturados en el polímero en emulsión generalmente es inferior al 10 % en peso, preferiblemente inferior al 8 % en peso y al menos al 0,1 % en peso o al menos al 1 % en peso. Otros monómeros incluyen, por ejemplo, monómeros que contienen hidroxilo, más particularmente (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, o amidas tales como (met)acrilamida.

15 El revestimiento de dispersión polimérica sobre el sustrato actúa como una capa de barrera. Se obtiene una capa de barrera particularmente efectiva usando un copolímero con la cual un revestimiento con el copolímero tiene una permeabilidad al n-hexano gaseoso de menos de 80 g/m<sup>2</sup> d, preferiblemente de menos de 50 g/m<sup>2</sup> d y más preferiblemente menos de 10 g/m<sup>2</sup> d, incluso más preferiblemente menos de 5 g/m<sup>2</sup> d o menos de 1 g/m<sup>2</sup> a 23 °C y un peso de revestimiento de 5 a 30 g/m<sup>2</sup> en papel (ver el método de medición en los ejemplos descritos a continuación).

25 El nivel de al menos un copolímero en la dispersión utilizada para el revestimiento es preferiblemente al menos 1 % en peso y más particularmente al menos 5 % en peso y hasta 60 o hasta 75 % en peso. Preferiblemente, el nivel del al menos un copolímero en dispersión acuosa está en el intervalo de 15 a 75 % en peso, o en el intervalo de 40 a 60 % en peso. Las dispersiones acuosas preferidas de los copolímeros tienen una viscosidad de 10 a 150.000 mPas, o de 50 a 5000 mPas (medido con un viscosímetro Brookfield a 20 °C, 100 rpm, husillo 4) a pH 4 y 20 °C. El tamaño medio de las partículas de copolímero que se dispersan en la dispersión acuosa es, por ejemplo, de 0,02 a 100 µm, y preferiblemente de 0,05 a 10 µm. Se puede determinar usando, por ejemplo, microscopía óptica, dispersión de luz o microscopía electrónica de congelación por fractura.

30 La relación en peso entre pigmento y polímero de barrera está preferiblemente en el intervalo de 0:100 a 75:25. Cuando todavía están presentes otros componentes sólidos en el sistema global, la relación en peso de la suma total de todos los componentes sólidos respecto al polímero de barrera es preferiblemente no más de 90:10 u 80:20.

35 De acuerdo con la invención, los sustratos portadores están recubiertos con una dispersión acuosa de al menos uno de los copolímeros descritos anteriormente. Los sustratos adecuados son en particular papel, cartón y película/lámina polimérica. Las dispersiones utilizadas para el revestimiento pueden comprender sustancias añadidas o auxiliares adicionales, por ejemplo espesantes para fijar la reología, adyuvantes humectantes o aglutinantes.

40 Para usar la composición de revestimiento, se aplica, por ejemplo, a papel, cartón o una película/hoja de soporte polimérico en máquinas de revestimiento. Cuando se usan bandas, la dispersión polimérica se aplica generalmente mediante un rodillo de aplicación y se nivela usando un cepillo de aire. Otras formas de aplicar el revestimiento incluyen, por ejemplo, el proceso de grabado inverso, procesos de pulverización o una cuchilla de rodillo u otros procesos de revestimiento conocidos por los expertos en la materia. El sustrato de soporte ha sido revestido sobre al menos un lado, es decir, puede haber sido revestido por un lado o por ambos lados. Ejemplos de procesos de aplicación para papel y cartón son revestimiento de cortina, cuchilla de aire, revestimiento de barra o revestimiento de cuchilla. Ejemplos de procesos de aplicación para el revestimiento de película/hoja son la cuchilla, la barra enrollada con alambre, el aerógrafo, los procesos de aplicación de rodillos contrarrotatorios, el revestimiento de fotograbado contrarrotante, el cabezal de moldeo o la boquilla.

50 Las dispersiones poliméricas obtenidas en presencia de compuestos carbohidrato tienen una estabilidad al cizallamiento mejorada y, por lo tanto, son particularmente útiles para procesos de aplicación en los que la composición de revestimiento se expone a una alta carga de cizallamiento. Los procesos de aplicación preferidos son en consecuencia el revestimiento con cuchilla y la impresión flexográfica. La invención por consiguiente también proporciona un proceso para producir el envase descrito anteriormente de la presente invención en el que la dispersión polimérica acuosa se aplica al sustrato de envasado mediante impresión flexográfica.

55 Las cantidades aplicadas a los materiales laminares están preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 g (de sólidos de polímero) por m<sup>2</sup>, preferiblemente de 2 a 7 g/m<sup>2</sup> en el caso de una película/lámina polimérica o preferiblemente de 5 a 30 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 5 a 15 g/m<sup>2</sup> en el caso de papel o cartón. Después de que las composiciones de revestimiento se hayan aplicado a los sustratos portadores, el disolvente/agua se evapora. Para esto, en el caso de un proceso continuo, el material puede conducirse a través de un conducto de secado, que puede estar equipado, por ejemplo, con un dispositivo de irradiación de infrarrojos. A continuación, el material recubierto y seco se conduce

sobre un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El espesor del revestimiento seco es preferiblemente de al menos 1  $\mu\text{m}$ , más particularmente en el intervalo de 1 a 50  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 2 a 30  $\mu\text{m}$  o de 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

5 La capa de barrera puede estar situada en al menos una de las superficies del envase. También puede formar al menos una de las múltiples capas de un revestimiento de envasado multicapa, o puede estar situado como un revestimiento en al menos un lado de una bolsa interior dentro del envase. El revestimiento de barrera se puede aplicar directamente a una superficie del material de soporte; sin embargo, todavía pueden estar situadas otras capas entre el soporte y el revestimiento de barrera, por ejemplo capas de imprimación, capas de barrera adicionales o capas de tinta de impresión coloreadas o en blanco y negro. La capa de barrera está situada preferiblemente en el lado interno del envase, el lado que está orientado hacia los contenidos envasados.

15 La bolsa interior está hecha preferiblemente de una película/lámina polimérica. El material de la bolsa interior se selecciona preferiblemente de poliolefinas, preferiblemente polietileno o polipropileno orientado, mientras que el polietileno puede haber sido producido no solo por el proceso de polimerización a alta presión sino también por el proceso de polimerización a baja presión de etileno. Para mejorar aún más la adherencia a la película/lámina, la película/lámina de soporte puede someterse primero a un tratamiento corona. Otras películas/láminas portadoras adecuadas son, por ejemplo, películas/láminas de poliéster, tales como tereftalato de polietileno, películas/láminas de poliamida, poliestireno y cloruro de polivinilo. En una realización, el material de soporte comprende películas/láminas biodegradables, por ejemplo de copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables y/o ácido poliláctico, por ejemplo una película/lámina Ecoflex® o Ecovio®. Los copoliésteres adecuados se forman, por ejemplo, a partir de alcanodíoles, especialmente alcanodíoles de C2 a C8 tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, de ácidos dicarboxílicos alifáticos, especialmente ácidos dicarboxílicos de C2 a C8 tales como, por ejemplo, ácido adípico o ácidos dicarboxílicos aromáticos como el ácido tereftálico, por ejemplo. El espesor de las películas/láminas de soporte está generalmente en el intervalo de 10 a 200  $\mu\text{m}$ .

25 Para obtener propiedades superficiales o de revestimiento específicas para las películas/láminas y medios de envasado, por ejemplo buena capacidad de impresión, mejor comportamiento de barrera o bloqueo, buena resistencia al agua, puede ser ventajoso recubrir los sustratos revestidos con capas de revestimiento que adicionalmente confieren estas propiedades deseadas, o que el revestimiento de barrera se someta a un tratamiento corona. Los sustratos que han sido prerrevestidos de acuerdo con la invención exhiben una buena capacidad de revestimiento. Se puede volver a recubrir utilizando uno de los procesos mencionados anteriormente, o se puede realizar un revestimiento múltiple simultáneo, por ejemplo utilizando un recubridor de cortina, en una operación continua, por ejemplo, sin enrollado intermedio y desenrollado de la película/lámina o papel. La capa de barrera de acuerdo con la invención está situada de este modo en el interior del sistema, y la capa de cobertura determina por tanto las propiedades superficiales. La capa de cobertura tiene buena adherencia a la capa de barrera.

35 La invención también proporciona un proceso para producir envases, cuyo procedimiento comprende una composición en forma de una dispersión polimérica acuosa descrita anteriormente que se proporciona y se aplica a un sustrato de envasado o a la superficie de una bolsa interior y se seca, en el que la dispersión acuosa del polímero comprende al menos uno de los copolímeros anteriormente descritos.

40 La invención también proporciona el uso de una dispersión polimérica acuosa que comprende al menos uno de los copolímeros anteriormente descritos para producir una capa de barrera de aroma o una capa de barrera contra compuestos orgánicos hidrófilos volátiles, preferiblemente una capa de barrera contra constituyentes de aceite mineral volátiles, más particularmente para producir envases, más particularmente envases de alimentos.

45 Los sustratos revestidos de acuerdo con la invención exhiben un comportamiento de barrera sobresaliente frente a compuestos orgánicos hidrófobos volátiles, más particularmente frente a constituyentes de aceite mineral volátiles. Los sustratos revestidos como tales se pueden usar como medios de envasado. Los revestimientos tienen muy buenas propiedades mecánicas y exhiben, por ejemplo, un buen comportamiento de bloqueo. Las dispersiones poliméricas utilizadas para el revestimiento presentan una alta estabilidad al cizallamiento.

### Ejemplos

A menos que el contexto sugiera lo contrario, los porcentajes son en peso. Un contenido expresado se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa.

50 Se usaron los siguientes materiales de entrada:

MMA metacrilato de metilo

MA acrilato de metilo

	AS	ácido acrílico
	S	estireno
	nBA	acrilato de n-butilo
	AN	acrilonitrilo
5	C Dry MD 01915:	maltodextrina (Cargill)
	C Sweet 01403:	jarabe de glucosa (Cargill)
	C Plus 10998:	maltodextrina, líquido (Cargill)
	Acronal® S 505	aglutinante para revestimiento de papel y cartón, copolímero de estireno/acrilato/acrilonitrilo, aproximadamente 50 % de resistencia
10	Finntalc	polvo de talco, pigmento en forma de plaquetas
	HG90	Pigmento de carbonato de calcio Hydragloss® 90

**Ejemplos 1-3: Preparación de dispersiones poliméricas (dispersiones comparativas)**

15 Purgar un reactor con nitrógeno y añadir 450,0 g de agua desmineralizada y 3,0 g de emulsionante (Disponil® LDBS 20, 20 % en agua) como carga inicial. La mezcla en la carga inicial se calienta a 70-90 °C. Luego, se añaden 21,43 g de peroxodisulfato de sodio (concentración 7 %) antes de agitar durante 50 minutos. Medir la alimentación de la emulsión que consiste en 240,0 g de agua, 26,67 g de emulsionante (Dowfax 2A1, 45 % en agua) y 600,0 g de mezcla de monómeros según la tabla 1 en el reactor durante 2 horas. Después de que la alimentación de la emulsión haya terminado, dejar que el sistema polimerice durante 45 minutos. Enfriar a continuación el reactor a temperatura ambiente. Contenido de sólidos: aproximadamente 45 %.

20 **Ejemplos 4-7: Preparación de dispersiones poliméricas estabilizadas con carbohidratos**

25 Purgar un reactor con nitrógeno y añadir 427,1 g de agua desmineralizada y C Dry MD 01915 (concentración 94,7 %) en las cantidades de la tabla 1. La mezcla en la carga inicial se calienta a 86 °C. Luego, se añaden 3,2 g de peroxodisulfato de sodio (concentración 7 %) antes de agitar durante 5 minutos. Se dosifica la alimentación de la emulsión consistente en 180,0 g de agua, 20,0 g de emulsionante (Dowfax® 2A1, concentración 45 %) y 450,0 g de mezcla de monómeros según la tabla 1 en el reactor durante 2 horas. Al mismo tiempo que la alimentación de la emulsión, se inicia la alimentación del iniciador (12,9 g de peroxodisulfato de sodio, concentración 7 %) y se dosifica en 2 horas. Después de que la alimentación de la emulsión haya terminado, dejar que el sistema polimerice durante 45 minutos. Enfriar a continuación el reactor a temperatura ambiente. Contenido de sólidos: según la tabla 1.

**Ejemplo 8: Preparación de dispersiones poliméricas estabilizadas con jarabe de glucosa**

30 Purgar un reactor con nitrógeno y añadir 351,8 g de agua desmineralizada y 312,5 g de jarabe de glucosa C Sweet 01403 (concentración 72 %). La mezcla en la carga inicial se calienta a 86 °C. Luego, se añaden 3,2 g de peroxodisulfato de sodio (concentración 7 %) antes de agitar durante 5 minutos. Medir la alimentación de la emulsión consistente en 180,0 g de agua, 20,0 g de emulsionante (Dowfax 2A1, concentración 45 %) y 450,0 g de mezcla de monómeros según la tabla 1 en el reactor durante 2 horas. Al mismo tiempo que la alimentación de la emulsión, se inicia la alimentación del iniciador (12,9 g de peroxodisulfato de sodio, concentración 7 %) y se dosifica en 2 horas. Después de que la alimentación de la emulsión haya terminado, dejar que el sistema polimerice durante 45 minutos. Enfriar a continuación el reactor a temperatura ambiente. Contenido de sólidos: según la tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de copolímero, cantidades en % en peso

Ejemplos	Monómeros	Almidón degradado [pphm] <sup>1)</sup>	Tg	Contenido de sólidos (%)
1	55 MA/ 44 MMA/ 1 AS	-	aprox. 50 °C	45
2	14 S/ 69 nBA/ 14 AN / 3 AS	-	aprox. 5 °C	45
3	55 EA, 44 MMA, 1 AS	-	30 °C	45

Ejemplos	Monómeros	Almidón degradado [pphm] <sup>1)</sup>	Tg	Contenido de sólidos (%)
4	55 EA, 44 MMA, 1 AS	30	30 °C	47
5	55 EA, 44 MMA, 1 AS	50	30 °C	50
6	55 EA, 44 MMA, 1 AS	75	30 °C	54
7	55 EA, 44 MMA, 1 AS	100	30 °C	57
8	55 EA, 44 MMA, 1 AS	50	30 °C	50

1) partes en peso por cien partes en peso en peso de monómeros

#### Ejemplos 9-14: Preparación de dispersiones poliméricas estabilizadas con carbohidratos

5 Purgar un reactor con nitrógeno y añadir agua desmineralizada y maltodextrina C Plus 10998 (concentración 94,7 %) en las cantidades de la tabla 2. La mezcla en la carga inicial se calienta a 86 °C. Luego, se añaden 3,2 g de peroxodisulfato de sodio (concentración 7 %) antes de agitar durante 5 minutos. Medir la alimentación de la emulsión consistente en 180,0 g de agua, 20,0 g de emulsionante (Dowfax 2A1, concentración 45 %) y 450,0 g de mezcla de monómeros (4,5 g de ácido acrílico, 198,0 g de metacrilato de metilo y 247,5 g de acrilato de etilo) en el reactor durante 2 horas. Al mismo tiempo que la alimentación de la emulsión, se inicia la alimentación del iniciador (12,9 g de peroxodisulfato de sodio, concentración 7 %) y se dosifica en 2 horas. Después de que la alimentación de la emulsión haya terminado, dejar que el sistema polimerice durante 45 minutos. Enfriar a continuación el reactor a temperatura ambiente.

Tabla 2: Composiciones de copolímero/almidón, cantidades en % en peso

Ejemplos	Almidón degradado [pphm] <sup>1)</sup>	Cantidad de agua en la carga inicial [g]	Contenido de sólidos (%)
9	30	180	50
10	50	180	50
11	75	180	51
12	100	180	51
13	150	158	51
14	200	135	51

1) partes en peso por cien partes en peso en peso de monómeros

#### Ejemplo 15 (comparador)

15 Como el Ejemplo 3, excepto que se mezcló maltodextrina C Plus 10998 (30 pphm) después de la polimerización.

#### Ejemplo 16 (comparador)

C Plus 10998 maltodextrina líquida

20 Los papeles revestidos se produjeron mediante un aparato de revestimiento manual o un aparato de revestimiento de laboratorio utilizados para aplicar una composición de prueba al papel estándar calandrado a 25-28 g/m<sup>2</sup> de peso de revestimiento como una suma de dos capas y secado.

#### Prueba de barrera contra componentes de aceites minerales gaseosos

25 Se vierten 9 ml de hexano en un recipiente que contiene una esponja y se cierra con una tapa que tiene una abertura y un anillo de sellado (diámetro interno de 63 mm). La abertura se cierra herméticamente con el material de barrera a probar, mientras que el material de barrera no entra en contacto con la esponja empapada en hexano. Se mide la disminución de peso del vaso. La disminución de peso es una medida del hexano que sale a través del material de barrera a través de la fase gaseosa y por lo tanto es una medida de la eficacia de la barrera contra los constituyentes del aceite mineral gaseoso. La disminución de peso en gramos se convierte a 1 m<sup>2</sup> de área de papel y luego se expresa como g/m<sup>2</sup> d.

Prueba de estabilidad al cizallamiento

5 Se agitan 100 g de la composición de prueba en una botella cuadrada de 1 litro con un agitador Pentraulik que tiene un disco de agitación irregular a una velocidad de 8.000 rpm durante 5 minutos. Después del cizallamiento, la composición de prueba se filtra a través de un tamiz de 125 µ, se seca a 70 °C durante 2 horas y el residuo del filtro se proyecta aritméticamente sobre 1 kg de composición de prueba y se evalúa como una medida de la estabilidad al cizallamiento. Cuanto menos residuo de filtro se obtiene, menos coágulo se ha formado en el curso de la cizalladura y mayor es la estabilidad al cizallamiento.

Prueba de poro

10 Un aceite de prueba con tinte azul (aceite de terpentina o ácido oleico con azul Sudán 2 %) se frota con una bola de algodón absorbente sobre una superficie de sustrato revestida con una composición de prueba y se retira inmediatamente con una zona limpia de la bola de algodón absorbente. Los poros y los lugares sin revestimiento se decoloran a la vez, el aceite en el revestimiento intacto se puede quitar sin causar coloración. El área de prueba se evalúa mediante inspección visual. Cuanto menor es la decoloración, mayor es la ausencia de poros en la superficie revestida.

15 Los resultados de la prueba se resumen en las tablas 3 y 4.

Tabla 3: Resultados de la prueba de los Ejemplos 1-7

Ejemplo	Almidón degradado [pphm] <sup>1)</sup>	Estabilidad al cizallamiento en % de coágulo	Permeabilidad al hexano [g/m <sup>2</sup> d]	Prueba de los poros
1	-	Levemente inestable aprox. 0,3 %	200-220	deficiente, muchos poros
2	-	estable <0,01 %	260-290	muy bueno, sin poros
3	-	inestable aprox, 3,6 %	1-5	bueno, pocos poros
4	30	estable <0,01 %	1-5	muy bueno, sin poros
5	50	estable <0,01 %	1-5	muy bueno, sin poros
6	75	estable <0,01 %	1-5	muy bueno, sin poros
7	100	estable <0,01 %	1-5	muy bueno, sin poros

1) partes en peso por cien partes en peso en peso de monómeros

20 Los resultados muestran que los Ejemplos 4 a 7 de acuerdo con la invención representan la mejor combinación de propiedades ventajosas con respecto a la estabilidad al cizallamiento, la permeación al hexano y la formación de poros.

Tabla 4: Resultados de la prueba de los Ejemplos 9-16

Ejemplo	Almidón degradado [pphm] <sup>1)</sup>	Estabilidad al cizallamiento de la dispersión polimérica	Permeabilidad al hexano [g/m <sup>2</sup> d]	Propiedad de la película
3	0	no	1-5	buena (bloqueo)
9	30	sí	1-5	buena (poco bloqueo)
10	50	sí	1-5	buena (poco bloqueo)
11	75	sí	1-5	buena (poco

Ejemplo	Almidón degradado [pphm] <sup>1)</sup>	Estabilidad al cizallamiento de la dispersión polimérica	Permeabilidad al hexano [g/m <sup>2</sup> d]	Propiedad de la película
				bloqueo)
12	100	sí	25	buena (poco bloqueo)
13	150	sí	45	buena (poco bloqueo)
14	200	sí	45-50	deficiente, frágil
15	30 (como mezcla)	no	1-5	buena
16	n.a.	n.a.	1500	-

<sup>1)</sup> partes en peso por cien partes en peso en peso de monómeros

Los resultados muestran que la cantidad óptima de carbohidrato está en el intervalo de 30 a 150 pphm y que la estabilidad a la cizalladura se beneficia cuando los carbohidratos ya están presentes durante la polimerización.

**Ejemplos 17-21: Revestimientos deslizantes de papel pigmentado**

- 5 Se produjeron revestimientos deslizantes de papel que tienen las composiciones según la tabla 5. Los revestimientos deslizantes se ajustaron con un espesante (Sterocoll® HT) a viscosidades de aproximadamente 1500-2000 mPas (Brookfield 100/min) y con NaOH a un pH de aproximadamente 8,2 a 8,3. Los resultados de las pruebas de barrera se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: Composiciones de los Ejemplos 17-21, cantidades en partes en peso basadas en el contenido de sólidos

Ejemplo	Dispersión polimérica del Ejemplo 4	Acronal® S 505	Pigmento	Permeabilidad al hexano [g/m <sup>2</sup> d]
17	100	-	-	4
18	80	-	20 Finntalc	6
19 (comparador)	-	50	50 HG90	700
20	37,5	12,5	50 HG90	70
21	50	-	50 HG90	40

10

REIVINDICACIONES

1. Envase de papel o cartón producido al menos parcialmente a partir de papel contaminado con aceite mineral, en el que el envase incluye al menos una capa de barrera obtenible mediante la aplicación de una dispersión polimérica acuosa que comprende al menos un copolímero obtenible por polimerización en emulsión de
- 5 (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros de ácido,
- (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
- (d) de 0 a 10 % en peso de monómeros adicionales distintos de los monómeros (a) a (c),
- 10 en el que el copolímero está constituido por los monómeros principales (a) en una proporción de al menos 70 % en peso,
- en el que la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de +10 a + 45 °C,
- en el que la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto carbohidrato,
- 15 en el que la capa de barrera puede estar situada en una o más de las superficies del envase, o la capa de barrera puede formar al menos una de múltiples capas de un revestimiento del envase multicapa o la capa de barrera puede estar situada como un revestimiento en al menos un lado de una bolsa interior situada dentro del envase
2. El envase de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la cantidad de monómeros adicionales (d) es de 0 a 5 % en peso basado en la suma total de todos los monómeros.
3. El envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto carbohidrato se selecciona de polisacáridos degradados, preferiblemente almidón degradado, hemicelulosas degradadas o quitosano degradado.
- 20 4. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto carbohidrato se selecciona de polisacáridos degradados que tienen una viscosidad intrínseca  $\eta_i$  de menos de 0,07 dl/g y preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,06 dl/g.
- 25 5. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la polimerización en emulsión utiliza de 10 a 200 partes en peso y preferiblemente de 20 a 150 partes en peso de compuesto carbohidrato por 100 partes en peso de monómero.
6. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el monómero o monómeros principales (a) se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de n-butilo.
- 30 7. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el copolímero se puede obtener a partir de
- (a) 79,5 a 99,5 % en peso de uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- (b) 0,5 a 5 % en peso de uno o más monómeros de ácido seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,
- 35 (c) 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo, y
- ningún monómero además de los monómeros (a) a (c).
8. El envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de +15 a + 40 °C.
9. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que los monómeros adicionales (d) se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados distintos de acrilonitrilo, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de los mismos.
- 40

10. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el copolímero se usa en combinación con hasta 1 parte en peso de pigmentos, preferiblemente pigmentos en forma de plaquetas que tienen una relación de aspecto superior a 10, por 1 parte en peso de copolímero.
- 5 11. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el copolímero está comprendido en la dispersión polimérica acuosa utilizada para producir el revestimiento de barrera en una cantidad de 15 a 75 % en peso y preferiblemente de 40 a 60 % en peso.
12. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el revestimiento con el copolímero tiene una permeabilidad al n-hexano gaseoso de menos de 50 g/m<sup>2</sup> d a 23 °C y un peso de revestimiento de 5 a 30 g/m<sup>2</sup> sobre el papel.
- 10 13. El envase de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la contaminación con aceite mineral comprende parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles.
14. El envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera está situada como revestimiento sobre al menos un lado de una bolsa interior situada en el envase y el material de la bolsa interior se selecciona entre poliolefinas, preferiblemente polietileno o polipropileno orientado.
- 15 15. El envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera tiene un espesor de 2 a 30 µm.
16. Un proceso para producir un envase de acuerdo con la reivindicación 1, proceso que comprende una composición en la forma de una dispersión polimérica acuosa que se proporciona y se aplica a un sustrato de envasado o a la superficie de una bolsa interior y se seca, en el que la dispersión polimérica acuosa comprende al menos un copolímero que tiene las características basadas en la dispersión polimérica de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 17. El proceso para producir envases de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la dispersión polimérica acuosa se aplica al sustrato de envasado utilizando un proceso de impresión, preferiblemente impresión flexográfica.
18. El uso de una dispersión polimérica acuosa que comprende al menos un copolímero que tiene las características basadas en la dispersión polimérica de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 para producir una capa de barrera contra compuestos orgánicos hidrófobos volátiles.
- 25 19. El uso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que los compuestos orgánicos hidrófobos volátiles tienen una solubilidad de menos de 1 % en peso y preferiblemente menos de 0,1 % en peso a 20 °C y un peso molecular de menos de 500 y preferiblemente menos de 350.
- 30 20. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera es una capa de barrera de aroma o una capa de barrera contra constituyentes de aceite mineral volátiles.