

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 846**

51 Int. Cl.:

D21H 19/16 (2006.01)

D21H 27/10 (2006.01)

D21H 19/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2012 PCT/EP2012/059551**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2012 E 12722163 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2714990**

54 Título: **Embalajes de papel y cartón con recubrimiento de barrera**

30 Prioridad:

30.05.2011 EP 11168097

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

06.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEYFFER, HERMANN;
CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
PIETSCH, INES;
WEISS, AXEL;
PREISHUBER-PFLÜGL, PETER;
DIEHL, HEIKO;
BOTHE, MARC y
BÜSCH, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 698 846 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

Embalajes de papel y cartón con recubrimiento de barrera

- 5 La invención se refiere a un embalaje de papel o de cartón fabricado a partir de papel reciclado, contaminado con aceite mineral, que tiene una capa de barrera, el cual puede prepararse aplicando una dispersión polimérica acuosa que contiene un copolímero el cual puede prepararse por medio de polimerización en emulsión a partir de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C4, monómeros ácidos y opcionalmente acrilonitrilo y otros monómeros, en cuyo caso la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra desde +10 a +45 °C. La capa de barrera puede encontrarse sobre una de las superficies del embalaje o formar una de las varias capas de un recubrimiento de varias capas del embalaje.
- 10 Los embalajes de cartón se fabrican por lo regular a partir de papel reciclado. En el caso de papel impreso, principalmente de papel de periódico, el papel reciclado puede contener residuos de aceite mineral de las tintas de impresión usadas habitualmente para la impresión de periódico. Ya a temperatura ambiente, las fracciones volátiles de estos residuos se evaporan y, en el caso de embalajes para alimentos, se depositan sobre los alimentos empacados en la caja, por ejemplo, pasta, sémola, arroz u hojuelas de maíz. Incluso la mayoría de las bolsas internas usadas hoy en día, hechas de películas poliméricas, no ofrecen en este caso una protección suficiente. En estudios de laboratorio cantonal de Zurich se han detectado residuos de aceite mineral a un nivel considerable en los alimentos que fueron embalados en embalajes hechos de papel reciclado. Los componentes de aceite mineral volátiles son preponderantemente hidrocarburos parafínicos o nafténicos, que son dañinos para la salud, e hidrocarburos aromáticos, principalmente aquellos con 15-25 átomos de C.
- 15 Por lo tanto, existe una necesidad de disminuir el riesgo de una contaminación de productos alimenticios con residuos de aceite mineral. Una posibilidad sería prescindir de reciclaje de papel periódico en la fabricación de cartón para el embalaje de alimentos. Esto no es deseable por razones ecológicas y no es practicable debido a cantidades insuficientemente disponibles de celulosa virgen. Otra solución sería prescindir de aceites minerales en las tintas de impresión para la impresión de periódicos. Sin embargo, esto se enfrenta a obstáculos tecnológicos, ante todo con respecto a la resistencia para quitar la impresión sobre la superficie del papel. En el sector de los embalajes se conocen recubrimientos de barrera frente a grasas y aceites. En la publicación WO 2006/053849 se describen, por ejemplo, recubrimientos a base de composiciones poliméricas a base de agua para papel y cartón. Si bien los polímeros muestran buenas propiedades de barrera contra sustancias grasosas líquidas, no obstante, se ha mostrado que de esta manera no necesariamente se da un buen efecto de barrera frente a sustancias que penetran en forma gaseosa, ya que los mecanismos de transporte son diferentes para las sustancias penetrantes. En el caso de grasas y aceites, el transporte se efectúa a través de las fibras, donde las fuerzas capilares y la humectación de la superficie desempeñan un papel. En el caso de problemas con sustancias que pasan en forma gaseosa, no son el efecto capilar y la humectación los que desempeñan un papel, sino la absorción, difusión y la porosidad. Además, las grasas y los aceites se diferencian de los hidrocarburos, es decir, de los componentes del aceite mineral en su polaridad y, a consecuencia de esto, en su comportamiento de difusión a través de capas de barreras.
- 20 El objetivo fundamental de la invención es proporcionar embalajes que reduzcan el riesgo de una contaminación de los productos empacados con componentes volátiles de aceite mineral, a pesar del uso de papel reciclado, contaminado con aceite mineral.
- 25 El objetivo se logra según la invención mediante un embalaje hecho de papel o de cartón; donde el embalaje se fabrica al menos en parte de papel reciclado, contaminado con aceite mineral, y el embalaje presenta al menos una capa de barrera que puede fabricarse aplicando una dispersión polimérica acuosa que contiene al menos un copolímero que puede prepararse mediante polimerización en emulsión de
- 30 (a) uno o varios monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₄,
- 35 (b) 0,1 a 5 % en peso de uno o de varios monómeros ácidos, por ejemplo, seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,
- (c) 0-20 % en peso de acrilonitrilo y
- (d) 0 a 10 % en peso de otros monómeros diferentes de los monómeros (a) a (c),
- 40 donde la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en el intervalo de +10 a +45 °C, donde el copolímero se compone en al menos 70 % en peso del monómero principal (a), y donde la capa de barrera puede encontrarse en al menos una de las superficies del embalaje, o la capa de barrera puede formar al menos una de varias capas de un recubrimiento del embalaje de varias capas. Los embalajes son adecuados principalmente para alimentos.
- 45 Contaminado con aceite mineral significa que el papel contiene cantidades de hidrocarburos volátiles que son detectables mediante procedimientos habituales de análisis, principalmente parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles que tienen hasta 25 átomos de C. Los hidrocarburos volátiles son aquellos que
- 50
- 55

tienen hasta 25 átomos de C, por ejemplo, de 5 a 22 átomos de C. en una forma de realización de la invención, la contaminación con aceite mineral procede de tintas de impresión y comprende parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles.

5 En lo sucesivo, la designación "(met)acriló..." Y las designaciones similares se usan como notación abreviada para "acriló... o metacriló...".

10 Las dispersiones poliméricas que pueden usarse según la invención son dispersiones de polímeros en medio acuoso. Estas son, por ejemplo, agua completamente desmineralizada o incluso mezclas de agua y un disolvente miscible con esta, como metanol, etanol o tetrahidrofurano. De preferencia no se emplean disolventes orgánicos. Los contenidos de sólidos de las dispersiones son preferentemente de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 60 % en peso, principalmente de más de 50 % en peso. El contenido de sólidos puede establecerse mediante el ajuste correspondiente de la cantidad de agua y/o de las cantidades de monómero que se emplean durante la polimerización en emulsión. El tamaño medio de partícula de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferiblemente de menos de 400 nm, principalmente de menos de 300 nm. De modo particularmente preferido, el tamaño medio de partículas se encuentra entre 70 y 250 nm y entre 80 y 150 nm. Por tamaño medio de partícula se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución de tamaños de partículas, es decir 50% en peso de toda la masa de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor d_{50} . La distribución de tamaños de partícula puede determinarse de manera conocida mediante la ultra centrifuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039). El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferentemente a un pH de más de 4, principalmente a un valor de pH entre 5 y 9.

20 Los copolímeros que pueden usarse según la invención son materiales polimerizados en emulsión, que pueden prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres. El copolímero se forma a partir de uno o de varios monómeros principales (a), los cuales se seleccionan del grupo compuesto (met)acrilatos de alquilo de C1 a C4. Los monómeros principales (a) se emplean preferentemente en al menos 70% en peso, preferiblemente en al menos 75% en peso, por ejemplo, de 79,5 a 99,5 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros. Monómeros principales (a) particularmente preferidos se seleccionan del grupo compuesto por acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de n-butilo.

30 El copolímero se forma a partir de uno o de varios monómeros ácidos (b). Los monómeros ácidos son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, que presentan al menos un grupo ácido, por ejemplo, monómeros que tienen grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los monómeros ácidos (b) se seleccionan preferentemente de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los monómeros ácidos (b) se emplean en 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente en 0,5 a 5 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros.

35 El copolímero puede formarse opcionalmente de acrilonitrilo, como otro monómero (c), en 0 a 20 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros. En una forma de realización de la invención, el copolímero se forma de acrilonitrilo en 1-20 % en peso, de preferencia 2-20 % en peso.

40 El copolímero puede formarse opcionalmente de otros monómeros (d) diferentes de los monómeros (a) a (c). La cantidad de otros monómeros (d) es en este caso de 0 a 10 % en peso o 0 a 5 % en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros. En una forma de realización, no se emplean otros monómeros diferentes de los monómeros (a) a (c).

45 Los otros monómeros (d) pueden seleccionarse del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₅-C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo hasta con 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, diferentes de acrilonitrilo, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílicos que tienen un residuo alquílico de C₅-C₁₀, tal como acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se toman en consideración viniltolueno, a- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Un ejemplo de nitrilos es metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter vinil-metílico o éter vinil-isobutílico. Se prefiere éter vinílico de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros (d) se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₅ a C₁₀ y los compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno y sus mezclas. Muy particularmente se prefieren acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno, así como mezclas de estos monómeros. Otros monómeros (d) también son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀ así como (met)acrilamida. Como otros monómeros (d) pueden mencionarse además mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo,

(met-)acrilatos de amino tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Como otros monómeros (d) también pueden mencionarse monómeros reticulantes.

En una forma de realización de la invención, el copolímero puede prepararse a partir de

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

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

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

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

10 El tipo de las cantidades de los monómeros del copolímero se adaptan de tal manera que la temperatura de transición vítrea del material polimerizado en emulsión se encuentre en el intervalo de +10 a +45 °C, de preferencia de +15 a +40 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, llamada "midpoint temperature" o temperatura de punto medio).

15 La preparación de los copolímeros puede efectuarse mediante polimerización en emulsión, luego se trata de un material polimerizado en emulsión. En la polimerización en emulsión por lo regular se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección o estabilizantes en calidad de compuestos tensioactivos con el fin de apoyar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. Los coloides de protección son compuestos poliméricos que enlazan grandes cantidades de agua en la solvatación y son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros hidrosolubles. En contraste con los emulsionantes, por lo regular estos no reducen la tensión superficial entre las partículas poliméricas y el agua. Una descripción detallada de coloides de protección adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Procedimientos de la química orgánica], volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Sustancias macromoleculares], editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como coloides de protección se toman en consideración, por ejemplo, polímeros anfífilos, es decir polímeros con grupos hidrófugos e hidrófilos. Pueden ser polímeros naturales como almidones o polímeros sintéticos. Como emulsionantes se toman en consideración sustancias tensioactivas tanto aniónicas, como también no iónicas, cuyo peso molecular promedio de número se encuentre habitualmente por debajo de 2000 g/mol o preferentemente por debajo de 1500 g/mol, mientras que el peso molecular promedio de número de los coloides de protección se encuentra por debajo de 2000 g/mol, por ejemplo, de 2000 a 100000 g/mol, principalmente de 5000 a 50000 g/mol. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos de C₈ a C₃₆, etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y tri- alquilo (de C₄ a C₁₂) fenoles etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y sales de amonio de sulfatos de alquilo de C₈-C₁₂, sales de metal alcalino y sales de amonio de ácidos alquilo (de C₁₂ a C₁₈) sulfónicos y sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquil (de C₉ a C₁₈) arilosulfónicos. Si se emplean conjuntamente emulsionantes y/o coloides de protección como adyuvantes para dispersar los monómeros, las cantidades usadas de estos son, por ejemplo, de 0,1 a 5 % en peso, respecto de los monómeros. Los nombres comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekaniil® 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 habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, respecto de los monómeros que van a polimerizarse.

La polimerización en emulsión se efectúa por lo regular a 30 a 130, de preferencia 50 a 90 °C.

45 El medio de polimerización puede componerse tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con esta, como metanol. De preferencia se usa solamente agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como procedimiento por lotes, como también en forma de un procedimiento continuo con alimentación, incluidos procedimientos por etapas o gradientes. Se prefiere el procedimiento con alimentación en el cual se carga inicialmente una parte de la mezcla para polimerización, se calienta la temperatura de polimerización, se polimeriza y, a continuación, se introduce continuamente, o también por etapas, el resto de la mezcla para polimerización, habitualmente por medio de varios canales de alimentación, espacialmente separados, de los cuales uno o varios contienen los monómeros en forma pura o emulsionada.

50 En la polimerización en emulsión pueden emplearse los adyuvantes habituales y conocidos como, por ejemplo, iniciadores hidrosolubles y reguladores. Iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de ter-butilo. También son adecuados sistemas iniciadores llamados de reducción-oxidación (redox). Los sistemas iniciadores redox se componen de al menos un agente de reducción generalmente inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. Componentes de oxidación son, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados antes para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metal alcalino del ácido sulfuroso como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso como disulfito de sodio,

compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas, como bisulfito de acetona o agentes de reducción como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse, usando conjuntamente compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden presentarse en varios estados de valencia. Sistemas iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/Na-ácido hidroximetanosulfínico o hidroperóxido de ter-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo, los componentes de reducción, también pueden ser mezclas; por ejemplo, una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se emplean generalmente en forma de soluciones acuosas, en cuyo caso la concentración inferior se determina mediante la cantidad de agua aceptable en la dispersión; y la concentración superior se determina mediante la solubilidad en agua del compuesto en cuestión. En general, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, de modo particularmente preferible de 1,0 a 10 % en peso, respecto de la solución. La cantidad de los iniciadores es en general de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. En la polimerización en emulsión también pueden usarse varios, diferentes iniciadores. Para eliminar los monómeros residuales, habitualmente después del final de la propia polimerización en emulsión también se adiciona iniciador.

En la polimerización pueden emplearse reguladores, por ejemplo, en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, respecto de 100 partes en peso, de los monómeros que van a polimerizarse, por lo cual se disminuye la masa molecular. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol, como mercaptano de ter.-butilo, propionato de mercaptoetilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, éster etílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, n-dodecilmercaptano, o ter.-dodecilmercaptano. Además, pueden usarse reguladores en grupo tiol como, por ejemplo, terpinoleno. En una forma preferida de realización, el material polimerizado en emulsión se prepara usando 0,05 a 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad de monómeros, de al menos un regulador de peso molecular.

La dispersión polimérica empleada para el recubrimiento de embalajes para el uso según la invención puede componerse solamente del material polimerizado en emulsión, dispersado en agua. Pero también puede contener otros aditivos, por ejemplo, materiales de relleno, agentes antibloqueo, colorantes, agentes de control de flujo o espesantes.

En una forma de realización de la invención, el al menos un copolímero se emplea en combinación hasta con 1 parte en peso de pigmentos en forma de plaquitas, con respecto a 1 parte en peso de copolímero. Ejemplos de pigmentos con forma de plaquitas son talco, arcilla o mica. Se prefiere talco. Factores preferidos de forma (proporción entre longitud y espesor) son mayores que 10.

La dispersión polimérica forma una capa de barrera después del recubrimiento del sustrato. Una capa de barrera se presenta principalmente si se usa un copolímero que provoca que un recubrimiento con el copolímero tenga una permeabilidad para n-hexano gaseoso de menos de 50 g/m² d, preferentemente de menos de 10 g/m² d, de modo particularmente preferido de menos de 5 g/m² o menos de 1 g/m² d a 23°C y un peso de aplicación de 20-25 g/m² sobre papel (véanse procedimientos de medición en los ejemplos descritos más adelante).

El contenido del al menos un copolímero en la dispersión empleada para el recubrimiento es preferentemente de al menos 1 % en peso, principalmente de al menos 5 % en peso y hasta de 60 o hasta de 75 % en peso. El contenido del al menos un copolímero en la dispersión acuosa se encuentra preferentemente en 15 a 75 % en peso, o 40 a 60 % en peso. Dispersiones acuosas preferidas de los copolímeros tienen a valores de pH de 4 y una temperatura de 20 °C una viscosidad de 10 a 150 000 mPas, o 200 a 5000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield a 20°C, 20 rpm, husillo 4). El tamaño medio de partícula de las partículas de copolímero dispersadas en la dispersión acuosa es, por ejemplo, de 0,02 a 100 μm, preferentemente de 0,05 a 10 μm. Puede determinarse, por ejemplo, con ayuda de microscopía óptica, dispersión de luz o microscopía electrónica de fractura por congelación.

De acuerdo con la invención, los sustratos portadores se recubren con una dispersión acuosa de al menos uno de los copolímeros descritos antes. Sustratos adecuados son principalmente papel y cartón. Las dispersiones empleadas para el recubrimiento pueden contener otros aditivos y adyuvantes, por ejemplo, espesantes para ajustar la reología, adyuvantes de humectación o aglutinantes.

La aplicación puede efectuarse, por ejemplo, en máquinas de recubrimiento de la manera en que la composición de recubrimiento se aplica sobre papel o cartón. Si se usan materiales con forma de cintas, la dispersión polimérica se aplica desde un tanque habitualmente sobre un rodillo de aplicación y se nivela con ayuda de un cepillo de aire. Otras posibilidades de aplicar el recubrimiento se logran, por ejemplo, con ayuda del procedimiento de grabado inverso, mediante procedimientos de aspersión o una cuchilla de rodillo y otros procedimientos de recubrimiento conocidos por el especialista. El sustrato de soporte está recubierto en este caso al menos por un lado; es decir que en puede estar recubierto por un lado o por ambos lados. Procedimientos preferidos de aplicación para papel y cartón son recubrimiento de cortina, rasqueta al aire, untado con una barra o untado con rasqueta. Procedimientos preferidos de aplicación para el recubrimiento de láminas son rasqueta, rasqueta de alambre, cepillos de aire, procedimientos de aplicación con rodillos de contra-rotación, untado de grabado en contra-rotación, cabezal de colado o boquilla.

Las cantidades aplicadas a los materiales planos son preferentemente de 1 a 10 g (polímero, sólido) por m², de preferencia 2 a 7 g/m² en películas o de preferencia 5 a 30 g/m² en el caso de papel o cartón. Después de aplicar las composiciones de recubrimiento sobre los sustratos portadores, se evapora el disolvente o el agua. Para esto, por ejemplo, en el caso de una operación continua, es posible conducir el material a través de un canal secador que está equipado con un dispositivo de irradiación infrarroja. Después, el material recubierto y secado se conduce a través de un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El espesor del recubrimiento seco es preferentemente de al menos 1 µm, principalmente de 1 a 50 µm, de modo particularmente preferido de 2 a 30 µm o 5 a 30 µm.

La capa de barrera se encuentra en al menos una de las superficies de embalaje. Esta también puede formar al menos una de varias capas de un recubrimiento de embalaje de varias capas. El recubrimiento de barrera puede aplicarse directamente sobre una superficie del material de soporte, entre el soporte y el recubrimiento de barrera, aunque también pueden encontrarse otras capas, por ejemplo, capas de imprimación, otras capas de barrera o capas de tintas de impresión de color o en blanco y negro. La capa de barrera se encuentra preferentemente en el interior, en el lado del embalaje que se encuentra enfrente al producto embalado.

La bolsa interna se fabrica preferentemente a partir de una película polimérica. El material de la bolsa interna se selecciona preferentemente de poliolefinas, de preferencia polietileno o polipropileno orientado, en cuyo caso el polietileno puede haber sido fabricado según el procedimiento de polimerización a alta presión, pero también según el procedimiento de polimerización a baja presión, de etileno. Para mejorar aún más la adherencia sobre una película, la película soporte ha sido sometida previamente a un tratamiento corona. Otras películas de soporte adecuadas son, por ejemplo, películas de poliéster como poli(tereftalato de etileno), películas de poliamida, poliestireno y policloruro de vinilo. En una forma de realización, el material de soporte son películas biodegradables, por ejemplo, de copolíesteres alifáticos-aromáticos biodegradables y/o poli(ácido láctico), por ejemplo, películas de Ecoflex® o de Ecovio®. Como poliésteres adecuados son, por ejemplo, conformados por alcanodiolos, principalmente alcanodiolos de C₂ a C₈, como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, por ácidos dicarboxílicos alifáticos, principalmente ácidos dicarboxílicos de C₂ a C₈ como, por ejemplo, ácido adipico y por ácidos dicarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido tereftálico.

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

Para obtener propiedades especiales de superficie o de recubrimiento de las películas y de los productos de embalaje, por ejemplo, una buena capacidad de impresión, comportamiento de barrera o de bloqueo a un mejor, buena resistencia al agua, puede ser ventajoso recubrir los sustratos recubiertos con capas de cubierta que confieran estas propiedades deseadas adicionalmente o someter al recubrimiento de barrera a un tratamiento corona. Los sustratos pre-recubiertos según la invención muestran una buena capacidad de recubrimiento. Puede recubrirse nuevamente según un procedimiento expuesto anteriormente o recubrirse varias veces simultáneamente en un procedimiento continuo sin un enrollado y desenrollado intermedio, por ejemplo, de la película o el papel usando, por ejemplo, un recubridor de cortina. La capa de barrera según la invención se encuentra gracias a esto en el interior del sistema; la capa de cubierta determina luego las propiedades de la superficie. La capa de cubierta tiene una buena adhesión para la capa de barrera.

También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de un embalaje, en el cual se proporciona una composición en forma de una dispersión polimérica acuosa antes descrita y se aplica sobre un sustrato de embalaje y se seca, en cuyo caso la dispersión polimérica acuosa contiene al menos uno de los polímeros antes descritos.

También es objeto de la invención el uso de una dispersión polimérica acuosa que contiene al menos uno de los copolímeros antes descritos para la fabricación de una capa de barrera frente a los componentes volátiles de un aceite mineral, principalmente para la fabricación de embalajes, principalmente de embalajes para alimentos.

Los sustratos recubiertos según la invención muestran un efecto de barrera extraordinario frente a los componentes volátiles de un aceite mineral. Los sustratos recubiertos pueden usarse como tales como medio de embalaje. Los recubrimientos tienen propiedades mecánicas muy buenas y muestran, por ejemplo, un buen comportamiento de bloqueo.

Ejemplos

Siempre que del contexto no resulte algo diferente, los datos en porcentaje significan siempre porcentaje en peso. La indicación de un contenido se refiere al contenido en la solución o dispersión acuosa.

Se usaron las siguientes materias primas:

DINP ftalato de diisononilo

MMA metacrilato de metilo

MA acrilato de metilo

AS ácido acrílico

S estireno

nBA acrilato de n-butilo

AN acrilonitrilo

5 Bu butadieno

Ensayo de la barrera de grasa

10 Para investigar la barrera de grasa se recubrió una hoja de papel secante con un tamaño de 10x10 cm con el polímero respectivo y se puso en contacto con una grasa de ensayo o aceite de ensayo (por ejemplo, 2 ml de ácido oleico). Se evalúan el área del campo impregnado con la grasa después de hasta 16 horas a 60°C. Según la calidad después de x horas se evalúa la descarga.

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

En un montaje experimental se embalaron uno sobre otro:

1. Donante: papel de 30g/m² cargado con 1 % de Gravex 913 (Shell, aceite mineral para tintas de impresión)

2. Papel espaciador para excluir un contacto de humectación, 30g/m²

15 3. El material de barrera que va ensayarse

4. Aceptor: película de polietileno habitual en el comercio de 20 µm, LLDPE con densidad de 0.915 g/cm³

Este paquete (dimensión básica de 10x10 cm) fue envuelto con papel aluminio por todos los lados.

20 El sistema experimental fue almacenada a 60 °C y fue investigado cortando periódicamente una tira de la película receptora, extrayendo con n-hexano durante 2 horas/25 °C y midiendo el contenido de componentes de aceite mineral que tenía una cantidad de carbonos de 15-25 por medio de HPLC-GC en línea. Se determinó el tiempo de penetración para la penetración de los componentes de aceite mineral a través del material de barrera. El tiempo de penetración es el tiempo después del cual por primera vez se detectan componentes de aceite mineral en el extracto por encima del límite de detección.

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

25 En un recipiente con una esponja se ponen 9 ml de hexano y se cierra con una tapa que tiene una abertura y un anillo de sellado (diámetro interno 63 mm). La abertura se cierra herméticamente con el material de barrera que va ensayarse, mientras que el material de barrera no entra en contacto con la esponja empapada con hexano. La disminución del peso es una medida para el hexano que sale a través del material de barrera por la fase gaseosa y, por lo tanto, una medida para la calidad del efecto de barrera contra componentes gaseosos del aceite mineral. La disminución de peso en gramos es recalculada a 1 m² de área de papel y luego se indica como g/m² d (por día).

30 **Ejemplo 1:** Ensayo comparativo de barrera de grasa/barrera contra componentes gaseosos de aceite mineral

35 Para los polímeros listados en la tabla 1 se investigó el efecto de barrera contra grasas y aceites, es decir contra aceites grasos y ésteres de ácidos grasos (barrera de grasa) y se investigaron las barreras contra componentes gaseosos de aceite mineral, es decir contra hidrocarburos volátiles (en lo sucesivo, barrera de aceite mineral) según el ensayo 1. Los resultados se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1: Efectos de barrera de determinados polímeros

Polímero	Grasa/aceite de ensayo	Barrera de grasa	Barrera de aceite mineral
Poliéster-poliuretano aromático/alifático, amorfo	DINP	+ sin penetración	- Penetración < 4d
Poliéster-poliuretano alifático, semicristalino	DINP	+ sin penetración	-Penetración < 4d
Copolímero de MMA/MA/AS Tg aproximadamente 50°C	DINP ácido oleico	-Áreas parcialmente engrasadas	+ sin penetración
Poliéster-poliuretano aromático/alifático, semicristalino	DINP	+ sin penetración	-Penetración < 4d

Polímero	Grasa/aceite de ensayo	Barrera de grasa	Barrera de aceite mineral
Película de polietileno	DINP ácido oleico	+ sin penetración	-Penetración < 1d
Copolímero de S/nBA/AN/AS, T _g 5°C	Ácido oleico	+ sin penetración	-Penetración < 4d
Copolímero de S/butadieno/AS, T _g 20°C	Ácido oleico	-Completamente engrasadas	- Sin barrera de hexano (ensayo 2)

Los resultados muestran que de los recubrimientos con efecto de barrera grasa no se puede concluir sobre una efectividad como barrera contra componentes gaseosos de aceite mineral. Si bien el copolímero de MMA/MA/AS ensayado presenta una barrera al aceite mineral, por ejemplo, si está recubierto sobre polietileno, no obstante, se ha encontrado que este polímero no forma película de manera suficientemente bien sobre papel, probablemente debido a la alta temperatura de transición vítrea y el recubrimiento presenta sitios defectuosos a través de los cuales puede penetrar el aceite de ensayo.

Ejemplo 2: Preparación de dispersiones poliméricas

En un reactor, después de purgar con nitrógeno, se cargan inicialmente 450,0 g de agua desmineralizada y 3,0 g de emulsionante (Disponil® LDBS 20, al 20% en agua). La mezcla en la carga inicial se calienta a 70-90°C. A continuación, se agregan 21,43 g de peroxodisulfato de sodio (al 7%) y se agita durante 50 minutos. Durante 2 horas, al reactor se dosifica la alimentación de emulsión que se compone de 40,0 g de agua, 26,67 g de emulsionante (Dowfax 2A1, al 45% en agua) y 600,0 g de mezcla de monómeros según la tabla 2. Después de finalizar la alimentación de la emulsión, se sigue polimerizando durante 45 minutos luego se enfría el reactor a temperatura ambiente.

Contenido de sólidos: aproximadamente 45%

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

Ejemplo	Monómeros	T _g [°C]	d ₅₀ [nm] ¹⁾
B 1	74%EA/10%MMA/15%AN/1%AS	10	104
B 2	65%EA/19%MMA/15%AN/1%AS	19	107
B 3	80%MA/19%MMA/1%AS	36	97
B 4	90%MA/9%AN/1%AS	29	132
B 5	55%EA/44%MMA/1%AS	30	110
B 6	65%MA/19%MMA/15%AN/1%AS	47	
B 7	65%MA/19%MMA/15%AN/1%AS	47	
B 8	54%EA/44%MMA/2%AS	33 (calculado)	119
B 9	52%EA/44%MMA/4%AS	36 (calculado)	120

¹⁾ Tamaño de partículas promedio de peso d₅₀

Ejemplo 3: Ensayo comparativo de barrera contra componentes gaseosos de aceite mineral

Diferentes materiales de barrera fueron ensayados con el procedimiento de ensayo 2 para la calidad del efecto de barrera contra componentes gaseosos de aceite mineral. Los resultados se recopilan en la tabla 3.

Tabla 3: Efectos de barrera de determinados polímeros

Ejemplo	T _g [°C]	Permeación de hexano [g m ² d]
B 1	10	0,2-0,3

ES 2 698 846 T3

Ejemplo	T _g [°C]	Permeación de hexano [g m ² d]
B 2	19	0,6
B 3	36	0,5
B 4	29	2
B 5	30	0,3
B 6	47	100-150
B 7	47	120-160
B 8	33 (calculado)	1,8
B 9	36 (calculado)	2,1
Copolímero de 55 MA/44 MMA / 1 AS	50	200-270
Copolímero de 14 S /69 nBA/14 AN/3 AS	5	268
30 Bu/65 S/5 AS	20	> 300

Los resultados muestran que los ejemplos B1 a B5, B8 y B9 según la invención presentan muy buenas propiedades de barrera contra componentes gaseosos de aceite mineral.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Embalaje de papel o de cartón, donde el embalaje se fabrica al menos parcialmente de papel reciclado, contaminado con aceite mineral y el embalaje presenta al menos una capa de barrera la cual puede prepararse aplicando una dispersión polimérica acuosa que contiene al menos un copolímero que puede prepararse mediante polimerización en emulsión de
- (a) uno o varios monómeros principales que se seleccionan del grupo que se compone de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₄,
- (b) 0,1 a 5 % en peso de uno o varios monómeros ácidos,
- (c) 0-20 % en peso de acrilonitrilo y
- 10 (d) 0 a 10 % en peso de otros monómeros diferentes de los monómeros (a) a (c), donde la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en el intervalo de +10 a +45 °C, en cuyo caso el copolímero se compone en al menos 70% en peso de los monómeros principales (a) y la capa de barrera puede encontrarse sobre al menos una de las superficies de embalaje una capa de barrera puede formar al menos una de varias capas de un recubrimiento de varias capas del embalaje.
- 15 2. Embalaje según la reivindicación anterior, caracterizado porque la cantidad empleada de monómero ácido (b) es de 0,5 a 5 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros.
3. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los monómeros principales (a) se seleccionan del grupo compuesto por acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de n-butilo.
- 20 4. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero puede prepararse a partir de
- (a) 79,5 a 99,5 % en peso de uno o de varios monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₄,
- (b) 0,5 a 5 % en peso de uno o de varios monómeros ácidos seleccionados de ácido acrílico y ácido metacrílico,
- (c) 0-20 % en peso de acrilonitrilo y
- 25 ningún otro monómero diferente de los monómeros (a) a (c).
5. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en el intervalo de +15 a +40 °C.
6. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero puede prepararse en 1-20 % en peso de acrilonitrilo.
- 30 7. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los otros monómeros (d) se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₅ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo hasta con 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados diferentes de acrilonitrilo, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos
- 35 monómeros.
8. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero se emplea en combinación con hasta 1 parte en peso de pigmentos con forma de plaquitas por 1 parte en peso de copolímero.
9. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento con el copolímero tiene una permeabilidad para n-hexano gaseoso de menos de 50 g/m² d a 23°C y un peso de aplicación de 20 a 25 g/m² sobre papel.
- 40 10. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero en la dispersión polimérica acuosa está contenido en una cantidad de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 60 % en peso.
11. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la contaminación con aceite mineral proviene de tintas de impresión y comprende parafinas volátiles, naftenos volátiles y/o hidrocarburos aromáticos volátiles.
- 45 12. Embalaje según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de barrera comprende un espesor de 2 a 30 µm.
13. Procedimiento para la fabricación de un embalaje según la reivindicación 1, donde se proporciona una composición en forma de una dispersión polimérica acuosa se aplica sobre el sustrato del embalaje y se seca, en

cuyo caso la dispersión polimérica acuosa contiene al menos un copolímero con las características referidas a la dispersión polimérica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.

- 5 14. Uso de una dispersión polimérica acuosa que contiene al menos un copolímero con las características referidas a la dispersión polimérica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de una capa de barrera contra componentes volátiles de aceite mineral.