

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 985**

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2016 PCT/EP2016/067918**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017146**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2016 E 16745099 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3328948**

54 Título: **Composiciones que contienen polianión, polímero catiónico etoxilado y filosilicatos para revestimientos de barrera al oxígeno mejorados**

30 Prioridad:

30.07.2015 US 201562198705 P

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

17.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIETSCH, INES;
ROSCHMANN, KONRAD;
DEETER, GARY;
MCGUIRE, MEAGHAN;
FELLER, RUSSELL KENNETH;
BREU, JOSEF y
KALO, HUSSEIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 737 985 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

Composiciones que contienen polianión, polímero catiónico etoxilado y filosilicatos para revestimientos de barrera al oxígeno mejorados

5 La invención se refiere a composiciones acuosas que comprenden (a) al menos un polianión, (b) al menos un polímero catiónico etoxilado, y (c) al menos un filosilicato. Las composiciones pueden usarse para proporcionar propiedades de barrera al oxígeno a películas poliméricas.

10 Cuando se envasan productos que son susceptibles a la oxidación o que son sensibles al oxígeno, es importante que los materiales de envasado usados tengan propiedades de barrera al oxígeno, es decir, que tengan una transmisión de oxígeno mínima o una permeabilidad al oxígeno mínima. Las películas poliméricas usadas como materiales de envasado y realizadas, por ejemplo, en poliolefinas, tales como polietileno, o de polipropileno orientado, o de poliésteres, por ejemplo, tereftalato de polietileno, tienen generalmente una permeabilidad al oxígeno relativamente alta cuando se usan en una forma no revestida. Por lo tanto, se han propuesto diversas medidas para aumentar las propiedades de barrera al oxígeno de estos materiales de envasado.

15 El documento WO 07/002322 describe películas poliméricas revestidas con propiedades de barrera al oxígeno. La composición de revestimiento es una solución de un copolímero de ácido maleico/ácido acrílico y de un copolímero de alcohol vinílico/vinilamina. Después del proceso de revestimiento, los dos copolímeros de la composición de revestimiento se reticulan sobre la película polimérica. El documento WO 98/31719 describe composiciones de revestimiento para revestimientos de barrera. Las composiciones comprenden un monómero de ácido etilénicamente insaturado y una poliamina, que comprende un agente de reticulación incorporado. Después del
20 proceso de revestimiento, la reticulación tiene lugar mediante el inicio de una reacción de polimerización inducida por radicales libres. El documento WO 2011/023587 describe el uso de complejos de polielectrolitos específicos para proporcionar una barrera al oxígeno a los materiales de envasado realizados en películas poliméricas. La película polimérica está revestida con una dispersión acuosa que comprende un complejo de polielectrolito dispersado previamente producido mediante polimerización en emulsión agua-en-agua, o la película polimérica
25 está revestida con una composición que comprende un complejo de polielectrolito producido a partir de polímero aniónico y de tensoactivo catiónico, o la película polimérica está revestida con al menos tres capas alternas, donde respectivamente una de las dos capas adyacentes comprende un componente de polielectrolito aniónico y la otra de las dos capas adyacentes comprende un componente de polielectrolito catiónico, y los complejos de polielectrolito se forman en las interfaces adyacentes, opuestas, de las capas alternas. El documento WO
30 2013/182444 describe el uso de soluciones acuosas de polianión-polietilenimina para producir películas poliméricas con propiedades de barrera al oxígeno. Las películas de envasado conocidas hasta la fecha con propiedades de barrera al oxígeno todavía no son totalmente satisfactorias, especialmente cuando se usan en una atmósfera de alta humedad. Por ejemplo, el revestimiento de barrera descrito en

35 el documento WO 2011/023587 necesita un sistema de protección contra la humedad adicional para proteger la barrera contra la humedad. El documento JP 2013 059930 describe películas transparentes que tienen propiedades de barrera al oxígeno usadas para revestir plásticos en la industria del envasado.

40 Los efectos de permeabilidad a los gases de los materiales de nanocompuestos de polímero/arcilla que consisten en cargas de plaquetas inorgánicas en matrices de polímeros son conocidos (G. Choudalakis, A.D. Gotsis, European Polymer Journal 45 (2009) 967-984). Los materiales de barrera basados en filosilicatos se describen en los documentos WO 2011/089089, WO 2012/175427 y WO 2012/175431. Las composiciones de barrera al oxígeno que comprenden polímeros orgánicos específicos y materiales inorgánicos específicos, tales como arcilla o nanocargas, se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2009/130200, US 2004/0225066 o WO
03/055792.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones y procesos mejorados adicionales que permitan la producción de películas poliméricas con buenas propiedades de barrera al oxígeno, en particular buenas propiedades de barrera al oxígeno en entornos de alta humedad sin la necesidad de revestimientos protectores adicionales.

La invención proporciona una composición acuosa que comprende

- (a) al menos un polianión,
- 50 (b) al menos un polímero catiónico etoxilado, y
- (c) al menos un filosilicato.

La invención proporciona también el uso de la composición acuosa para proporcionar propiedades de barrera al oxígeno a una película polimérica.

5 La invención proporciona también una película polimérica revestida que comprende un revestimiento de barrera al oxígeno obtenible mediante el uso según la invención tal como se describe en la presente memoria, en la que al menos un lado de la película polimérica ha sido revestido con la composición acuosa según la invención.

10 Las propiedades de barrera al oxígeno pueden medirse mediante el ensayo de permeabilidad descrito en los ejemplos. El término propiedad de barrera al oxígeno significa que la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) ha sido reducida en comparación con un sustrato no revestido. La tasa de transmisión de oxígeno de las películas poliméricas revestidas según la invención es preferentemente menor del 20%, en particular menor del 10%, o menor del 5%, por ejemplo, del 1 al 3%, del valor de la película polimérica no revestida medida a 23°C y 0% de humedad relativa; y preferentemente menos del 40% o menos del 30% o menos del 20% medida a 25°C y 75% de humedad relativa.

La cantidad de polianión (a) en la composición acuosa es preferentemente del 10 al 90% en peso, más preferentemente del 20 al 80% en peso, con relación al contenido de sólidos.

15 La cantidad de polímero catiónico etoxilado (b) en la composición acuosa es preferentemente del 10 al 90% en peso, más preferentemente del 20 al 80% en peso, con referencia al contenido de sólidos.

La cantidad de filosilicato (c) en la composición acuosa es preferentemente del 5 al 75% en peso, más preferentemente del 5 al 50% en peso e incluso más preferentemente del 5 al 30% en peso, con referencia al contenido de sólidos.

20 La relación en peso del polianión (calculada sin agente de neutralización) al polímero catiónico etoxilado es preferentemente de 10:1 a 10:9, más preferentemente de 10:2 a 10:5. La relación en peso de la suma de polianión (a) y polímero catiónico etoxilado (b) a filosilicato (c) es preferentemente de 95:5 a 50:50, más preferentemente de 95:5 a 70:30 e incluso más preferente de 90:10 a 75:25.

25 La concentración de la suma de polianión y polímero catiónico etoxilado en la composición acuosa es preferentemente al menos del 1% en peso, en particular al menos del 5% en peso y hasta el 50% en peso o hasta el 60% en peso, por ejemplo, del 1 al 50% en peso o del 5 al 40% en peso.

30 Preferentemente, el polianión (a) y el polímero catiónico etoxilado (b) se disuelven en la composición acuosa. Preferentemente, el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base seleccionada de entre el grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes y en el que dicho polímero comprende grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización; y el polímero catiónico etoxilado tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de al menos 2.500 g/mol o de al menos 10.000 g/mol.

El peso molecular promedio puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel con poli(metacrilato de metilo) como estándar (DIN 55672-2:2008:06).

35 El polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados, denominado también polímero aniónico. Los polímeros aniónicos son polímeros que tienen grupos aniónicos o ácidos, en particular polímeros orgánicos que tienen grupos carboxilato, fosfato o sulfato o los grupos ácidos correspondientes. La expresión "polímero aniónico" comprende también los polímeros correspondientes con grupos ácidos, siempre que estén al menos parcialmente neutralizados por bases monovalentes cuando se usan en la composición acuosa según la invención.

40 Los ejemplos de polímeros aniónicos adecuados son aquellos formados mediante polimerización por radicales libres de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados capaces de polimerización por radicales libres. La expresión "monómero aniónico" comprende monómeros con al menos un grupo aniónico o ácido, en el que el grupo ácido puede ser neutralizado con una base. El grupo de polímeros aniónicos comprende también copolímeros que comprenden al menos un monómero aniónico y uno o más de entre uno o varios monómeros copolimerizables no ácidos, no iónicos. El polianión puede sintetizarse también mediante polimerización de uno o más monómeros no iónicos, tales como derivados ácidos, tales como por ejemplo ésteres de ácidos etilénicamente insaturados, seguido de una hidrólisis para obtener un polímero aniónico. Los monómeros no iónicos adecuados pueden ser acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo (por ejemplo, acrilato de tert-butilo, acrilato de etilo, etc.) o anhídridos de ácido etilénicamente insaturados tales como anhídrido maleico.

50 Los ejemplos de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados que pueden usarse son ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ o C₃ a C₅ monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; o ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados

tales como ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico; o ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido vinilfosfónico o ácidos ((met)acrililoiloxi)alquil fosfónicos con hasta 10 átomos de C en el grupo alquilo (por ejemplo, ácido 2-(metacrililoiloxi)etil fosfónico); o (met)acrilatos de fosfoalquilo con hasta 10 átomos de C en el grupo alquilo (por ejemplo, metacrilato de fosfoetilo; y sales de estos ácidos, tales como las sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos o sales de amonio de estos ácidos. Entre los monómeros aniónicos usados preferentemente se encuentran el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Se da particular preferencia a las soluciones acuosas de polímeros basados en ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden polimerizarse solos para proporcionar homopolímeros o, de lo contrario, pueden polimerizarse en una mezcla entre sí para proporcionar copolímeros. Los ejemplos de estos son homopolímeros de ácido acrílico, homopolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, y copolímeros de ácido metacrílico y ácido maleico. Preferentemente, el polianión se selecciona de entre polímeros capaces de ser producidos a partir de monómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y sales de estos ácidos, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico. Más preferentemente, el polianión es un ácido poliacrílico o un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico.

Sin embargo, los monómeros aniónicos pueden polimerizarse también en presencia de al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Estos monómeros pueden ser no iónicos o pueden tener una carga catiónica. Los ejemplos de comonómeros no iónicos son acrilamida, metacrilamida, N-alquil-C₁ a C₃-acrilamidas, N-vinilformamida, estireno, ésteres acrílicos de alcoholes monohídricos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo y acrilato de n-butilo, ésteres metacrílicos de alcoholes monohídricos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, y también acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Los monómeros catiónicos adecuados que pueden copolimerizarse con los monómeros aniónicos son acrilatos de dialquilaminoetilo, metacrilatos de dialquilaminoetilo, acrilatos de dialquilaminopropilo, metacrilatos de dialquilaminopropilo, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas, dialquilaminopropilmetacrilamidas, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol y también los monómeros básicos respectivos neutralizados con ácidos y/o cuaternizados. Los ejemplos individuales de monómeros catiónicos son acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo y metacrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

Los monómeros básicos pueden haber sido neutralizados o cuaternizados completamente o solo hasta cierto punto, por ejemplo, hasta entre el 1 y el 99% en cada caso. El agente de cuaternización preferente usado para los monómeros básicos es sulfato de dimetilo. Sin embargo, los monómeros pueden cuaternizarse también con sulfato de dietilo o con haluros de alquilo, tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. La cantidad usada de los monómeros catiónicos es como máximo tal que el polímero resultante tenga una carga neta que sea aniónica a pH < 6,0 y a una temperatura de 20°C. El exceso de carga aniónica en los polímeros anfóteros resultantes es, por ejemplo, de al menos el 5% en moles, preferentemente al menos el 10% en moles.

Las cantidades de los comonómeros no ácidos, no aniónicos, usados en la producción de los polímeros aniónicos son tales que los polímeros resultantes son preferentemente solubles en agua cuando se diluyen con agua a un pH superior a 7,0 y a una temperatura de 20°C, y tienen una carga neta aniónica. Los ejemplos de la cantidad de comonómeros no ácidos, no aniónicos, basados en la cantidad total de monómeros usados en la reacción de polimerización, son del 0 al 99% en peso, preferentemente del 1 al 75% en peso, o una cantidad comprendida en el intervalo del 1 al 25% en peso.

Los ejemplos de copolímeros preferentes son copolímeros realizados a partir del 25 al 90% en peso de ácido acrílico y del 75 al 10% en peso de acrilamida. Es preferente polimerizar al menos un ácido carboxílico C₃ a C₅ etilénicamente insaturado en ausencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Se da particular preferencia a los homopolímeros de ácido acrílico, obtenibles mediante polimerización por radicales libres de ácido acrílico en ausencia de otros monómeros; o a copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico.

En una realización, el polímero aniónico comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS). Es preferente copolimerizar ácido acrílico con AMPS. Aquí, la cantidad de AMPS puede ser, por ejemplo, del 0,1 al 15% en moles o del 0,5 al 10% en moles, en base a la cantidad de todos los monómeros.

La reacción de polimerización para preparar el polímero aniónico puede llevarse a cabo también en presencia de al menos un agente de reticulación. Esta proporciona entonces copolímeros con una masa molar más alta que cuando los monómeros aniónicos se polimerizan en ausencia de cualquier agente de reticulación. Los agentes de reticulación usados pueden comprender cualquiera de los compuestos que tienen al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados dentro de la molécula. Los ejemplos de agentes de reticulación son trialilamina, el éter trialílico de pentaeritritol, el éter tetraalílico de pentaeritritol, metilbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos que comprenden al menos dos grupos alilo, o los éteres vinílicos que tienen al menos dos grupos vinilo, donde estos éteres se derivan a partir de alcoholes polihídricos, por ejemplo sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, dietilenglicol, y de azúcares, tales como sacarosa, glucosa, manosa; otros ejemplos son alcoholes dihidricos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono y que han sido esterificados completamente con ácido acrílico o con ácido metacrílico, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilatos de trimetilenopropano etoxilados o trimetacrilatos de trimetilenopropano etoxilados, trimetacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y cloruro de trialimetilamonio. Si se usan agentes de reticulación en la producción de las soluciones de la invención, los ejemplos de las cantidades respectivas usadas de agente de reticulación son del 0,0005 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,001 al 1,0% en peso, en base a la totalidad de los monómeros usados en la reacción de polimerización, siempre que el polímero permanezca soluble en agua a $\text{pH} > 7$. Los agentes de reticulación usados preferentemente son el éter trialílico de pentaeritritol, el éter tetraalílico de pentaeritritol, N,N'-divinil-etilen urea, éteres alílicos de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa, donde estos éteres comprenden al menos dos grupos alilo, y trialilamina, y también mezclas de estos compuestos.

Si al menos un monómero aniónico se polimeriza en presencia de al menos un agente de reticulación, es preferente producir copolímeros reticulados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico mediante la polimerización de ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia del éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa, donde estos éteres comprenden al menos dos grupos alilo y trialilamina, y también mezclas de estos compuestos. Preferentemente, las cantidades de agentes de reticulación usados en la reacción de polimerización están limitadas hasta un punto de manera que los polímeros aniónicos resultantes sean solubles en una solución acuosa a $\text{pH} > 7,0$.

El peso molecular promedio en peso del polímero que comprende grupos ácidos antes de la neutralización es preferentemente de al menos 10.000 g/mol, más preferentemente al menos 30.000 g/mol, por ejemplo, de 10.000 a 200.000 g/mol o de 30.000 a 150.000 g/mol.

En una realización de la invención, el polianión (a) es ácido poliacrílico neutralizado o un copolímero neutralizado de ácido acrílico y ácido maleico y el peso molecular promedio en peso del polímero aniónico (a) es de 10.000 a 200.000 g/mol o de 30.000 a 150.000 g/mol.

Los grupos ácidos del polianión se neutralizan parcial o completamente con al menos una base seleccionada de entre el grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes. Una base orgánica monovalente es un compuesto orgánico con un solo grupo básico, por ejemplo, un solo grupo amino. Las bases son, por ejemplo, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de trisodio, amoníaco o aminas orgánicas primarias, secundarias o terciarias. Las bases preferentes son amoníaco, hidróxido de sodio y trietanol amina. Las más preferentes son las bases volátiles, tales como amoníaco.

El grado de neutralización del polianión es preferentemente del 30 al 100%, más preferentemente del 50 al 100%, en base a la cantidad molar total de grupos ácidos del polímero aniónico.

La composición acuosa comprende al menos un polímero catiónico etoxilado (b). Los polímeros catiónicos son preferentemente solubles en agua, es decir, tienen al menos una solubilidad de 1 g/l en agua a 20°C. Los polímeros catiónicos son polímeros que tienen grupos catiónicos, en particular polímeros orgánicos que tienen grupos de amonio cuaternario. Los polímeros catiónicos, tal como se definen en la presente memoria, incluyen también polímeros que tienen grupos amino primarios, secundarios o terciarios, que pueden protonarse mediante ácidos comprendidos dentro del medio de reacción o mediante grupos ácidos del polímero aniónico, convirtiéndose de esta manera en grupos catiónicos. Los grupos amina o grupos amonio del polímero catiónico pueden estar presentes en forma de sustituyentes o como una parte de la cadena polimérica. Pueden ser también una parte de un sistema de anillo aromático o no aromático.

Los ejemplos de polímeros catiónicos etoxilados adecuados son los del siguiente grupo:

- (a) polímeros etoxilados que comprenden unidades de vinilimidazolio.
- (b) haluros de polidialildimetilamonio etoxilados,

- (c) polímeros etoxilados que comprenden unidades de vinilamina,
- (d) polímeros etoxilados que comprenden unidades de etilenimina,
- (e) polímeros etoxilados que comprenden unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo y/o que comprenden unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo, y
- 5 (f) polímeros etoxilados que comprenden unidades de dialquilaminoalquil acrilamida y/o que comprenden unidades de dialquilaminoalquil metacrilamida.
- (g) polímeros etoxilados que comprenden unidades de imidazol y epíclorhidrina.

Los ejemplos de polímeros catiónicos etoxilados son

- 10 (a) homopolímeros etoxilados de metosulfato de vinilimidazol y/o copolímeros etoxilados de metosulfato de vinilimidazol y N-vinilpirrolidona,
- (b) cloruros de polidialildimetilamonio etoxilados,
- (c) polivinilaminas etoxiladas,
- (d) polietileniminas etoxiladas,
- 15 (e) acrilato de polidimetilaminoetilo etoxilado, metacrilato de polidimetilaminoetilo etoxilado, copolímeros etoxilados de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo, y copolímeros etoxilados de acrilamida y metacrilato de dimetilaminoetilo, donde los monómeros básicos pueden estar presentes también en forma de sales con ácidos minerales, o en forma cuaternizada, y
- (f) polidimetilaminoetilacrilamida etoxilada, polidimetilaminoetilmecacrilamida etoxilada y copolímeros etoxilados de acrilamida y dimetilaminoetilacrilamida.

20 Los monómeros básicos pueden estar presentes también en forma de sales con ácidos minerales, o en forma cuaternizada. Los pesos M_w moleculares promedio en peso de los polímeros catiónicos etoxilados son preferentemente al menos 500, o al menos 1.000 o al menos 2.000 o al menos 2.500 y preferentemente hasta 3 millones o hasta 1 millón, preferentemente hasta 500.000 o hasta 100.000.

Es preferente el uso de los siguientes como polímeros catiónicos etoxilados:

- 25 (a) homopolímeros etoxilados de metosulfato de vinilimidazol y/o copolímeros etoxilados de metosulfato de vinilimidazol y N-vinilpirrolidona con peso M_w molecular promedio en peso de 500 a 500.000 en cada caso,
- (b) cloruros de polidialildimetilamonio etoxilados con peso M_w molecular promedio en peso de 1.000 a 500.000,
- 30 (c) polivinilaminas etoxiladas con peso M_w molecular promedio en peso de 500 a 1 millón, y
- (d) polietileniminas etoxiladas con peso M_w molecular promedio en peso de 500 a 1 millón.

Los copolímeros enumerados en (a) de metosulfato de vinilimidazol etoxilado y N-vinilpirrolidona comprenden, a modo de ejemplo, del 10 al 90% en peso de N-vinilpirrolidona copolimerizada. En lugar de N-vinilpirrolidona es posible usar, como comonómero, al menos un compuesto de entre el grupo de ácidos carboxílicos C_3 a C_5 etilénicamente insaturados, siendo ejemplos particulares el ácido acrílico o el ácido metacrílico, o usar los ésteres de estos ácidos carboxílicos con alcoholes monohídricos que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo o metacrilato de n-butilo. A modo de ejemplo, la síntesis de copolímeros (a) adecuados se describe en el documento WO 2005/049674 (copolímeros 1, 2, 3) o en el documento WO 2005/049676 (copolímero 1).

Un polímero del grupo (b) que puede usarse preferentemente es el cloruro de polidialildimetilamonio etoxilado. Otros polímeros etoxilados adecuados son los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y acrilato de dimetilaminoetilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y metacrilato de dimetilaminoetilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y acrilato de dietilaminoetilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y acrilato de dimetilaminopropilo, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminoetilacrilamida, y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y dimetilaminopropilacrilamida. Los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio etoxilado comprenden, en forma copolimerizada, a modo de ejemplo, del 1 al 50% en moles, principalmente del 2

al 30% en moles, de al menos uno de los comonómeros indicados. Un protocolo sintético ejemplar se proporciona en el documento WO 2005/049676 (copolímero 3).

5 Los polímeros (c) etoxilados que comprenden unidades de vinilamina pueden obtenerse mediante la polimerización de N-vinilformamida, si es apropiado en presencia de comonómeros, e hidrólisis de los polímeros de vinilformamida con eliminación de grupos formilo para formar grupos amino. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ser, a modo de ejemplo, del 1 al 100%, principalmente en el intervalo del 60 al 100%. Los pesos M_w moleculares medios son de hasta 1 millón. La alcoxilación posterior, tal como se describe en el documento EP 1290071 (véase el ejemplo 2), proporciona los polímeros (c) etoxilados de la invención.

10 Los polímeros del grupo (d) que comprenden unidades de etilenimina, por ejemplo, polietileniminas, son productos disponibles comercialmente, comercializados bajo el nombre comercial Sokalan® o Lupasol®, siendo ejemplos Sokalan® HP 20 o Lupasol® SC-61B. Estos polímeros catiónicos son polímeros de etilenimina que se producen mediante la polimerización de etilenimina en un medio acuoso en presencia de pequeñas cantidades de ácidos o de compuestos formadores de ácidos, siendo ejemplos los hidrocarburos halogenados, por ejemplo, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano o cloruro de etilo, o son condensados de epiclorhidrina y compuestos que comprenden grupos amino, siendo ejemplos las mono- y poli-aminas, por ejemplo dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina o amoníaco. A modo de ejemplo, tienen pesos M_w moleculares promedio en peso desde 500 y hasta 3 millones o hasta 1 millón, preferentemente de 1.000 a 500.000.

20 Este grupo de polímeros catiónicos incluye también polímeros de injerto de etilenimina en compuestos que tienen un grupo amino primario o secundario, siendo ejemplos las poliamidoaminas que comprende ácidos dicarboxílicos y poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina pueden hacerse reaccionar también, si es apropiado, con agentes de reticulación bifuncionales, por ejemplo, con epiclorhidrina o con éteres de bisclorohidrina de polialquilenglicoles.

25 Los polímeros catiónicos etoxilados del grupo (e) que pueden usarse son polímeros que comprenden unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo y/o que comprenden unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo. Estos monómeros pueden usarse en la reacción de polimerización en forma de bases libres, pero se usan preferentemente en forma de sales con ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o si no en forma cuaternizada. Un ejemplo de un agente de cuaternización que puede usarse es sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo. Estos monómeros se usan junto con (met)acrilatos etoxilados adecuados (por ejemplo, Bisomer® MPEG 350 MA, Bisomer® MPEG 550 MA, Bisomer® S7W, Bisomer® S10W o Bisomer® S20W) u otros monómeros de vinilo (por ejemplo, Pluriol® A10R, Pluriol® A11R, Pluriol® A46R) para producir copolímeros binarios o múltiples. Los ejemplos de comonómeros adicionales adecuados son acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y mezclas de los monómeros indicados.

35 Los polímeros catiónicos etoxilados del grupo (f) son polímeros que comprenden unidades de dimetilaminoetil acrilamida o unidades de dimetilaminoetil metacrilamida, que comprenden preferentemente los monómeros básicos en forma de sales con ácidos minerales, o en forma cuaternizada. Al igual que con los polímeros catiónicos del grupo (e), estos materiales pueden ser copolímeros binarios o múltiples con monómeros de vinilo alcoxilados adecuados. Los ejemplos son copolímeros de dimetilaminoetil acrilamida que ha sido cuaternizada completamente con sulfato de dimetilo o con cloruro de bencilo, homopolímeros de dimetilaminoetil metacrilamida que ha sido cuaternizada completamente con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo y copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetil acrilamida cuaternizada con sulfato de dimetilo. La preparación de dichos copolímeros se ejemplifica en el documento WO 2005/049676 (copolímero 4).

Los siguientes polímeros catiónicos se usan preferentemente en la producción de la composición acuosa de la invención:

- 45 (a) homopolímeros etoxilados de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona con peso M_w molecular promedio de 1.000 a 100.000 en cada caso,
- (b) cloruros de polidialildimetilamonio etoxilados con peso M_w molecular promedio de 2.000 a 100.000, y/o
- (c) polivinilaminas etoxiladas con peso M_w molecular promedio de 1.000 a 500.000. Las polivinilaminas se usan preferentemente en forma de sales con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico y
- 50 (d) polietileniminas etoxiladas con peso M_w molecular promedio en peso de 500 a 1 millón.

Los polímeros que pueden usarse como polímeros catiónicos etoxilados no son solo aquellos polímeros compuestos únicamente de monómeros catiónicos, sino también polímeros anfóteros, con la condición de que la carga neta que transportan sea catiónica. A modo de ejemplo, el exceso de carga catiónica en los polímeros

anfóteros es al menos el 5% en moles, preferentemente al menos el 10% en moles, y en su mayoría en el intervalo del 15 al 95% en moles. Los ejemplos de polímeros anfóteros que tienen un exceso de carga catiónica son

- copolímeros de acrilamida, acrilato de dimetilaminoetilo y ácido acrílico, que comprenden al menos el 5% en moles más acrilato de dimetilaminoetilo que ácido acrílico como comonomero;
- 5 – copolímeros de metosulfato de vinilimidazol, N-vinilpirrolidona y ácido acrílico, que comprenden al menos el 5% en moles más metosulfato de vinilimidazol que ácido acrílico como comonomero;
- copolímeros hidrolizados de N-vinilformamida y de un ácido carboxílico C₃ a C₅ etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, con al menos un contenido 5% en moles más alto de unidades de vinilamina que de unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados; y
- 10 – copolímeros de vinilimidazol, acrilamida y ácido acrílico, donde el pH se ha seleccionado de manera que la cantidad de vinilimidazol cargado catiónicamente sea al menos un 5% en moles mayor que la cantidad de ácido acrílico copolimerizado.

Los polímeros básicos se usan preferentemente en forma de sales con ácidos minerales o con ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico o ácido acético.

- 15 Las realizaciones de la invención son el uso de complejos de polielectrolitos formados a partir de
- homopolímeros de ácido acrílico y polímeros etoxilados que comprenden unidades de vinilimidazol;
 - homopolímeros de ácido acrílico y homopolímeros etoxilados que tienen unidades de vinilimidazol;
 - homopolímeros de ácido acrílico y copolímeros etoxilados de monómeros que tienen unidades de vinilimidazol y de vinillactamas, en particular vinilpirrolidona;
 - 20 • copolímeros de ácido acrílico con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y polímeros etoxilados que comprenden unidades de vinilimidazol;
 - copolímeros de ácido acrílico con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y homopolímeros etoxilados que tienen unidades de vinilimidazol;
 - 25 • copolímeros de ácido acrílico con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y copolímeros etoxilados de monómeros que tienen unidades de vinilimidazol y de vinillactamas, en particular vinilpirrolidona
 - homopolímeros de ácido acrílico y polietilenimina etoxilada.

Los polímeros catiónicos etoxilados preferentes son, en particular, polímeros catiónicos seleccionados de entre el grupo que consiste en polímeros etoxilados que comprenden unidades de vinilimidazol, haluros de polidialildimetilamonio etoxilados, polímeros etoxilados que comprenden unidades de vinilamina, polímeros etoxilados que comprenden unidades de etilenimina, polímeros etoxilados que comprenden unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros etoxilados que comprenden unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros etoxilados que comprenden unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y polímeros etoxilados que comprenden dialquilaminoalquil metacrilamida.

30

Los polímeros catiónicos pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimerización por radicales de monómeros adecuados. Los monómeros catiónicos adecuados que pueden copolimerizarse con monómeros no catiónicos son acrilatos de dialquilaminoetilo, metacrilatos, de dialquilaminoetilo, acrilatos de dialquilaminopropilo metacrilatos de dialquilaminopropilo, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas, dialquilaminopropilmetacrilamidas, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol, y también los monómeros básicos respectivos neutralizados con ácidos y/o cuaternizados. Los ejemplos individuales de monómeros catiónicos son acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo y metacrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

35

40

Los monómeros básicos pueden haber sido neutralizados completamente o solo en cierto grado y, respectivamente, cuaternizados, por ejemplo, en un grado del 1 al 99% en cada caso. El agente de cuaternización preferente usado para los monómeros básicos es sulfato de dimetilo. Sin embargo, los monómeros pueden cuaternizarse también con sulfato de dietilo o con haluros de alquilo, tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo.

45

La reacción de polimerización puede ser realizada también en presencia de al menos un agente de reticulación. Entonces, esta proporciona copolímeros con una masa molar más alta que cuando los monómeros aniónicos se polimerizan en ausencia de cualquier agente de reticulación. La incorporación de un agente de reticulación a los polímeros proporciona además una solubilidad reducida de los polímeros en agua. Como una función de la cantidad de agente de reticulación copolimerizado, los polímeros se tornan en insolubles en agua, pero son hinchables en agua.

Los agentes de reticulación usados pueden comprender cualquiera de los compuestos que tienen al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados dentro de la molécula. Los ejemplos de agentes de reticulación son trialilamina, éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol, metilbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos que comprenden al menos dos grupos alilo, o éteres vinílicos que tienen al menos dos grupos vinilo, donde estos éteres se derivan a partir de alcoholes polihídricos, por ejemplo, sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, dietilenglicol, y de azúcares, tales como sacarosa, glucosa, manosa; otros ejemplos son los alcoholes dihídricos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono y que han sido esterificados completamente con ácido acrílico o con ácido metacrílico, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilatos de trimetilenopropano etoxilado o trimetacrilatos de trimetilenopropano etoxilado, triacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y cloruro de trialilmetilamonio. Si se usan agentes de reticulación en la producción de las dispersiones de la invención, los ejemplos de las cantidades respectivas usadas del agente de reticulación son del 0,0005 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,001 al 1,0% en peso, en base a la totalidad de los monómeros usados en la reacción de polimerización. Los agentes de reticulación usados preferentemente son el éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa, en los que estos éteres comprenden al menos dos grupos alilo y trialilamina, y también mezclas de estos compuestos.

La composición acuosa comprende preferentemente al menos en polietilenimina etoxilada. Las polietileniminas son polímeros que comprenden unidades etilenimina. Son preferentemente ramificadas. Las polietileniminas pueden usarse neutralizadas en forma de sales con ácidos adecuados, pero se usan preferentemente en forma no neutralizada.

En una realización de la invención, la polietilenimina se selecciona de entre polietileniminas altamente ramificadas o dendríticas. Las polietileniminas altamente ramificadas se caracterizan por su alto grado de ramificación (DB). El DB puede ser determinado mediante espectroscopia ^{13}C -RMN, preferentemente en D_2O , y se define como:

$$\text{DB} = \text{D} + \text{T}/(\text{D} + \text{T} + \text{L})$$

en la que D (dendrítico) se correlaciona con la cantidad de grupos de aminas terciarias, L (lineal) se correlaciona con la cantidad de grupos de aminas secundarias y T (terminal) se correlaciona con la cantidad de grupos de aminas primarias. Las polietileniminas altamente ramificadas según la invención tienen un DB preferentemente de 0,1 a 0,95, o de 0,25 a 0,9, más preferentemente de 0,30 a 0,80 y de manera especialmente preferente de al menos 0,5. Las polietileniminas dendríticas tienen una constitución estructural y molecular uniforme (DB = 1).

El peso molecular promedio en peso de las iminas de polietileno etoxiladas es preferentemente al menos 2.500 g/mol, más preferentemente al menos 10.000 g/mol, por ejemplo, de 2.500 a 3 millones de g/mol o de 10.000 a 2 millones de g/mol o de 10.000 a 50.000 g/mol. La densidad de carga de las iminas de polietileno es preferentemente de 1 a 35 meq/g, más preferentemente de 5 a 25 meq/g. La densidad de carga puede medirse mediante titulación de soluciones acuosas de polietilenimina con poli(sulfato de vinilo) potásico (KPV5) a pH 4,5 con azul de toluidina como indicador.

Las polietileniminas adecuadas son polímeros de etilenimina que se producen mediante polimerización de etilenimina en un medio acuoso en presencia de pequeñas cantidades de ácidos o de compuestos formadores de ácidos, siendo ejemplos los hidrocarburos halogenados, por ejemplo, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano o cloruro de etilo, o son condensados de epíclorhidrina y compuestos que comprenden grupos amino, siendo ejemplos las mono- y poli-aminas, por ejemplo dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina o amoníaco.

Este grupo de polímeros catiónicos incluye también polímeros de injerto de etilenimina en compuestos que tienen un grupo amino primario o secundario, siendo ejemplos las poliamidoaminas compuestas de ácidos dicarboxílicos y poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina pueden hacerse reaccionar también, si es apropiado, con agentes de reticulación bifuncionales, por ejemplo, con epíclorhidrina o con éteres de bisclorohidrina de polialquilenglicoles.

En una realización, la polietilenimina está reticulada. Puede usarse cualquier agente de reticulación con al menos dos grupos funcionales capaces de formar enlaces covalentes con grupos amina de la polietilenimina para la reticulación. Los agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, los alquildialdehídos preferentemente con entre 3 y 20 átomos de C, tales como glutaraldehído (1,5-pentanodial).

5 La composición acuosa puede comprender agua como el único disolvente o puede comprender una mezcla de agua y disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como metanol, etanol, acetona o tetrahidrofurano. Preferentemente, el agua es el único disolvente. El pH es preferentemente de 6 a 12, más preferentemente de 7 a 10.

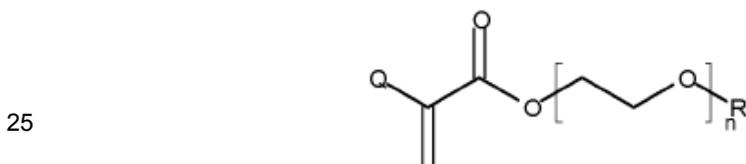
10 Las iminas de polietileno etoxiladas se describen en los documentos WO 09/060059, WO 06/108856, WO 15/028191 y la literatura citada en los mismos.

El grado de etoxilación del polímero catiónico etoxilado (b) es preferentemente de 40:1 a 1:10, preferentemente de 30:1 a 2:1 en base a la cantidad en peso de las unidades CH₂CH₂O a los otros componentes del polímero.

15 El término "etoxilado" en el al menos un polímero catiónico etoxilado (b) se refiere a polímeros alcoxilados en general y no excluye los copolímeros respectivos de óxido de etileno con otros epóxidos tales como óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno. Dichos copolímeros pueden ser aleatorios o pueden exhibir una estructura similar a un bloque. La cantidad de óxido de etileno en dichos copolímeros es preferentemente más del 70% en moles, más preferentemente más del 80% en moles e incluso más preferentemente más del 90% en moles. Más preferentemente, se emplean homopolímeros de óxido de etileno.

20 Los polímeros catiónicos etoxilados pueden prepararse mediante procedimientos generalmente conocidos en la técnica, por ejemplo

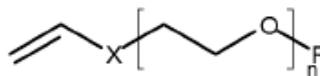
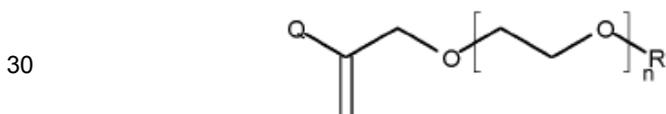
1) copolimerización de monómeros catiónicos con monómeros de polietilenglicol (PEG) funcionales, por ejemplo, uno o más de los siguientes monómeros PEG funcionales:



Q = H, Me

R = H, Me

X = O, S



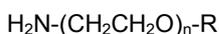
con n = número de unidades de óxido de etileno, preferentemente de 2 a 50

2) injertar polímeros catiónicos (por ejemplo, polietilenimina) mediante una reacción con óxido de etileno

35 3) injertar copolímeros de éster (met)acrílico mediante transesterificación o transamidación con compuestos de óxido de polietileno adecuados, tales como, por ejemplo



o



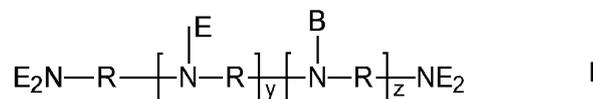
40 con R = alquilo, preferentemente alquilo C1 a C4, tal como metilo, etilo, propilo, n-butilo;

n = número de unidades de óxido de etileno, preferentemente de 2 a 70

apertura de anillo de los copolímeros de anhídrido de ácido maleico y esterificación o amidación con los compuestos de óxido de polietileno indicados anteriormente.

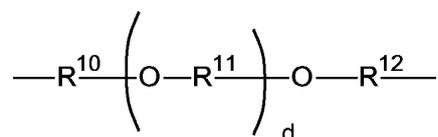
Las polialquileniminas etoxiladas o las poliaminas etoxiladas preferentes tienen la fórmula general I

5



en la que cada variable se define de la siguiente manera:

10 R representa radicales de alquileo C₂-C₁₂, lineales o ramificados, idénticos o diferentes, o una unidad de éteralquilo de la siguiente fórmula:



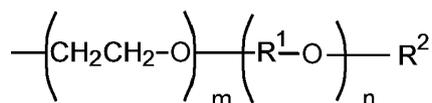
15 en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R¹⁰, R¹¹, R¹² representan radicales alquileo C₂-C₆, lineales o ramificados, idénticos o diferentes, preferentemente etileno, y

d es un número entero que tiene un valor comprendido en el intervalo de 0 a 50, preferentemente de 1 a 5;

20 B representa una continuación de las polialquileniminas etoxiladas o las poliaminas etoxiladas mediante ramificación

E es una unidad alquilenoxi de la fórmula II, en la que las unidades alquilenoxi pueden estar en cualquier orden



25

II

en la que cada variable se define de la siguiente manera:

R¹ representa 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-isobutileno y/o 1,2-penteno;

R² representa hidrógeno y/o alquilo C₁-C₂₂ y/o aralquilo C₇-C₂₂, preferentemente alquilo C₁-C₆;

m es un número entero que tiene un valor comprendido en el intervalo de 5 a 50;

30 n es un número entero que tiene un valor comprendido en el intervalo de 0 a 40;

y z son, cada uno, de 0 a 150, donde la suma de y + z es al menos 1;

en el que el número de grupos etilenoxi es más del 50%, preferentemente más del 70% o más del 80% o del 100% de todos los grupos alquilenoxi.

R es preferentemente alquileo C₂-C₆, lineal o ramificado, más preferentemente etileno.

35 La composición acuosa contiene al menos un filosilicato. Los filosilicatos son un subgrupo de minerales de silicato. Los filosilicatos son materiales de silicato laminar (silicatos estratificados), formados por láminas paralelas de tetraedros de silicato con Si₂O₅ o una relación de 2:5. Las capas tetraédricas se alternan con las capas octaédricas. En las capas octaédricas hay cationes rodeados por iones hidróxido y/u oxígeno en coordinación octaédrica. Las propias capas reales tienen normalmente una carga negativa y las cargas se compensan

parcialmente con cationes adicionales en los intersticios de las capas respectivas. Estos cationes adicionales deben distinguirse de los cationes anteriores en las capas octaédricas. Muchos filosilicatos pueden estar bien hinchados en agua y/o dispersos. Este proceso se denomina exfoliación (o, de manera sinónima, delaminación).

5 El filosilicato puede ser natural o sintético. Tienen una relación de aspecto de preferentemente al menos 50, más preferentemente más de 400, o más de 1.000 y más preferentemente más de 10.000. El modo de acción de barrera de los filosilicatos es debido a su alta relación de aspecto (relación de anchura a espesor). Los materiales de arcilla de partida son estructuras en capas que pueden exfoliarse y deslaminarse de una manera conocida que, en un caso ideal, conduce a plaquetas individuales con espesores de preferentemente 10 nm o superiores, idealmente aproximadamente 1 nm correspondientes a una única capa de arcilla.

10 La carga de la capa es preferentemente de 0,01 a 2,0 por unidad de fórmula, preferentemente de 0,3 a 0,95 e idealmente de 0,4 a 0,6.

Los filosilicatos pueden ser modificados o no modificados. Tienen preferencia los filosilicatos modificados.

15 Los filosilicatos pueden seleccionarse de entre montmorillonita, bentonita, caolinita, mica, hectorita, fluorohectorita, saponita, beidelita, vermiculita, fluorovermiculita, halloysita, volkonskoita, suconita, magadita, sauconita, estibensita, estipulgita, attapulgita, illitas, kenyaita, esmectita, allevardita, muscovita, palygorskita, sepiolita, silinaita, grumantita, revdita, zeolitas, tierras de Fuller, talco o mica naturales o sintéticos, o de origen sintético, tal como permutitas. Los más preferentes son las esmectitas exfoliadas, modificadas orgánicamente.

20 Estos filosilicatos están compuestos por paquetes de apilamiento cara-con-cara de capas u láminas de silicato individuales. El espesor de las láminas es típicamente de aproximadamente 1 nm y la longitud más larga de las láminas es típicamente de 50 a 1.000 nm o incluso más larga, resultando en relaciones de aspecto de 50 a 1.000. Tal como se describe en Breu et al. (Nanoscale 2012, 4, 5633-5639), pueden realizarse relaciones de aspecto de más de 10.000 para arcillas sintéticas.

Son preferentes las arcillas de montmorillonita (silicato de aluminio y magnesio), hectorita (silicato de magnesio y litio), siendo la más preferente la fluorohectorita sintética. Son preferentes también los tipos de esmectita exfoliada.

25 Los filosilicatos sintéticos preferentes son las esmectitas sintéticas. Las esmectitas sintéticas preferentes son aquellas de fórmula.



en la que

M son cationes metálicos de estado de oxidación 1 a 3, o H⁺,

30 M^I son cationes metálicos de estado de oxidación 2 o 3.

M^{II} son cationes metálicos de estado de oxidación 1 o 2, y

Y son mono-aniones,

m para los átomos de metal M^I de estado de oxidación 3 es $\leq 2,0$

y m para los átomos de metal M^I de estado de oxidación 2 es $\leq 3,0$,

35 o es $\leq 1,0$ y

la carga n de la capa es de 0,01 a 2,0, preferentemente de 0,3 a 0,95 e idealmente de 0,4 a 0,6.

M tiene preferentemente el estado de oxidación 1 o 2. De manera particularmente preferente, M es Li⁺, N/A⁺, Mg²⁺, o una mezcla de dos o más de esos iones. De manera más particularmente preferente, M es Na⁺ o Li⁺.

M^I es preferentemente Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ o una mezcla de dos o más de esos iones.

40 M^{II} es preferentemente Li⁺, Mg²⁺ o una mezcla de esos cationes.

Y es preferentemente OH⁻ o F⁻, de manera particularmente preferentemente F⁻.

Según una realización particularmente preferente de la invención, M es Li⁺, Na⁺, H⁺ o una mezcla de dos o más de esos iones, M^I es Mg²⁺, M^{II} es Li⁺ e Y es F⁻.

Un procedimiento de síntesis de silicatos en capas sintéticos adecuados se describe en M. Stoter et al., Langmuir 2013, 29, 1280-1285. Un procedimiento de producción de filosilicatos adecuados y preferentes que tienen altas relaciones de aspecto se describe en el documento WO 2011/089089. Los filosilicatos sintéticos pueden prepararse mediante una síntesis de fusión a alta temperatura, seguida de exfoliación y/o deslaminación para proporcionar plaquetas de filosilicato que tienen una alta relación de aspecto, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 2011/089089 o en el documento WO 2012/175431. Por medio de este proceso, es posible obtener plaquetas de filosilicato que tienen una relación de aspecto promedio mayor que 400. Una ventaja adicional de las plaquetas de filosilicato obtenibles mediante este proceso es que, a diferencia de las montmorillonitas y las vermiculitas naturales, que son más o menos de color amarillento-marrón, son incoloras. Esto permite la producción de materiales compuestos incoloros a partir de las mismas.

Los filosilicatos adecuados pueden producirse también de manera hidrotérmica, por ejemplo, esmectita producida de manera hidrotérmica, tal como Optigel® SH. Es bien conocida la producción sintética de hectorita mediante procesamiento hidrotérmico. Por ejemplo, las patentes US N° 3.954.943 y 3.586.478 enseñan la síntesis de hectorita que contiene flúor mediante un proceso hidrotérmico. El documento WO 2014/164632 enseña la hectorita de zinc sintética adecuada a través de la preparación hidrotérmica.

Preferentemente, los filosilicatos son modificados superficialmente con al menos un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo seleccionado de entre grupos amino y grupos amonio. Pueden usarse diferentes tipos de modificación catiónica para reemplazar los cationes metálicos (por ejemplo, cationes de sodio) de la superficie de los filosilicatos deslaminados. La modificación superficial puede proporcionar una estabilización de los filosilicatos deslaminados o exfoliados y una compatibilización con los polímeros (a) y (b).

La modificación catiónica significa que un resto orgánico se ha unido fuertemente al filosilicato mediante un tratamiento para someter el filosilicato a un proceso de intercambio iónico de manera que los cationes inorgánicos presentes en el filosilicato sean reemplazados por cationes orgánicos que comprenden, pero que no se limitan a, un grupo orgánico unido a un grupo de sal catiónica, tal como amonio cuaternario, fosfonio, piridinio o similares, o un compuesto orgánico que contiene una sal de amina catiónica.

Los filosilicatos se convierten en organofílicos mediante el intercambio iónico con las moléculas orgánicas o poliméricas entre las capas inorgánicas, por ejemplo, según un proceso como el descrito en la patente US N° 5.578.672. A modo de ejemplo, pueden mencionarse las arcillas organofílicas descritas en la patente US N° 6.117.932. Preferentemente, la arcilla se modifica con una sustancia orgánica mediante un enlace iónico con un ion onio que tiene preferentemente 4 o más átomos de carbono. Si el número de átomos de carbono es menor de 4, el ion onio orgánico podría ser demasiado hidrófilo y, por lo tanto, la compatibilidad con la matriz polimérica puede disminuir. A modo de ejemplo de iones onio, pueden mencionarse los iones hexilamonio, iones de octilamonio, iones de 2-etilhexilamonio, iones de dodecilamonio, iones de laurilamonio, iones de octadecilamonio (estearilamonio), iones de dioctildimetilamonio, iones de trioctilamonio, iones de diestearildimetilamonio, iones de esteariltrimetilamonio e iones de laurato de amonio. Se recomienda el uso de una arcilla que tenga la mayor superficie de contacto posible con el polímero.

Otros ejemplos de iones onio orgánicos o sus precursores usados para la modificación catiónica pueden seleccionarse de aminoácidos tales como glicina, alanina, lisina, ornitina o sus derivados; por ejemplo, monoclóhidrato de L-lisina o clóhidrato de N,N,N-trimetilglicina (= betaína); de entre aminoalcoholes tales como etanol amina, N,N'-dimetil etanolamina, N,N'-dimetilamino etoxietanol, dietanol amina, trietanolamina, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propandiol (= TRIS); o de entre aminas o amidas alcoxiladas tales como etilendiamina etoxilada (por ejemplo, Mazeen® 184, Tetronic® 90R4, Tetronic®904 o Tetronic® 1107), aminas grasas etoxiladas (por ejemplo, Lutensol® FA 12, Lutensol® FA 12K), amidas de ácidos grasos etoxilados (por ejemplo, Lutensol® FSA 10) o poliéter aminas tales como Jeffamine® M-600, M-1000, M-2005 o M-2070 de la serie Jeffamine® M o Polyamine D-230, D-400, D-2000, T-403 o T-5000 de BASF. Los modificadores preferentes son betaína, TRIS, lisina, etilen diaminas alcoxiladas o aminas grasas etoxiladas.

La capacidad de intercambio catiónico de los filosilicatos es preferentemente de 50 y 200 miliequivalentes por cada 100 g. De manera ventajosa, la proporción de ion onio orgánico es de 0,3 a 3, preferentemente de 0,3 a 2 equivalentes de la capacidad de intercambio iónico de la arcilla.

Una realización de la invención es una película polimérica revestida con una composición acuosa, tal como se ha descrito anteriormente, en particular una película polimérica que comprende un revestimiento de barrera al oxígeno obtenible mediante el uso de una composición acuosa tal como se ha descrito anteriormente, en la que al menos un lado de la película polimérica ha sido revestido con una composición acuosa que comprende

(a) al menos un polianión,

(b) al menos una polietilenimina etoxilada, y

(c) al menos un filosilicato.

La tasa de transmisión de oxígeno de la película revestida es preferentemente menor del 40% de la tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida, medida a 25°C y 75% de humedad relativa.

5 La composición acuosa usada para el proceso de revestimiento puede comprender aditivos o auxiliares adicionales, por ejemplo, espesantes para ajustar la reología, humectantes o aglutinantes. Los sustratos de película polimérica preferentes son películas poliméricas que son adecuadas para el envasado.

10 Las películas poliméricas preferentes están realizadas en polipropileno o polietileno orientado, en el que el polietileno puede producirse a partir de etileno bien mediante el proceso de polimerización a alta presión o bien mediante el proceso de polimerización a baja presión. Los ejemplos de otras películas poliméricas adecuadas están realizados en poliéster, tal como tereftalato de polietileno, y películas realizadas en poliamida, poliestireno y cloruro de polivinilo. En una realización, la película polimérica es biodegradable, por ejemplo, está realizada en copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables y/o ácido poliláctico, siendo un ejemplo las películas Ecoflex® o las películas Ecovio®. Los ejemplos de copoliésteres adecuados son los formados a partir de alcanodiolos, en particular alcanodiolos C2 a C8, por ejemplo 1,4-butanodiol, y a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ácidos dicarboxílicos C2 a C8, por ejemplo, ácido adípico, y a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido tereftálico. Los materiales de película polimérica preferentes se seleccionan de entre tereftalato de polietileno, polipropileno orientado, polipropileno fundido, polietileno, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, tereftalato de polietileno metalizado, polipropileno orientado metalizado y poliamida.

20 El espesor de la película polimérica puede estar comprendido en el intervalo de 5 a 200 µm, en el caso de películas realizadas en poliamida de 5 a 50 µm, en el caso de películas realizadas en poli(tereftalato de etileno) de 10 a 100 µm, en el caso de polipropileno orientado de 10 a 100 µm, en el caso de películas de cloruro de polivinilo de aproximadamente 100 µm, y en el caso de películas realizadas en poliestireno de aproximadamente 30-75 µm.

25 Preferentemente, el revestimiento de barrera al oxígeno sobre la película polimérica está libre de poros, que puede analizarse mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopio electrónico de barrido (SEM).

Un objeto de la invención es un procedimiento para formar una película polimérica con propiedades de barrera al oxígeno mejoradas, que comprende:

- aplicar una composición acuosa según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, a al menos un lado de la película polimérica, y
- 30 – secar dicha composición para formar un revestimiento de barrera sobre la película polimérica.

La composición acuosa puede aplicarse mediante maquinaria de revestimiento típica a una película de soporte realizada en un plástico. Si se usan materiales en forma de banda, normalmente, la composición acuosa se aplica desde un canal por medio de un rodillo aplicador y se hace uniforme con la ayuda de una cuchilla de aire. Otras posibilidades adecuadas para aplicar el revestimiento usan el proceso de grabado inverso, o procesos de rociado, o un sistema esparcidor que usa un rodillo, u otros procesos de revestimiento conocidos por las personas con conocimientos en la técnica. La composición acuosa puede aplicarse también en un proceso de revestimiento múltiple, en el que a un primer revestimiento es seguido por un segundo o más revestimientos. Un procedimiento de revestimiento preferente es el revestimiento por pulverización, por ejemplo, revestimiento con aerógrafo.

40 Otros procesos de revestimiento adecuados son los procesos conocidos de impresión calcográfica y de impresión en relieve. En lugar de usar diferentes tintas en las unidades de tinta de impresión, a modo de ejemplo, el proceso aquí usa un proceso de impresión para la aplicación de la solución polimérica acuosa. Los procesos de impresión que pueden mencionarse son el proceso de impresión flexográfica como un proceso de impresión en relieve conocido por la persona con conocimientos en la técnica, el proceso de huecogrado como ejemplo de impresión calcográfica, y la impresión offset como ejemplo de impresión de superficie plana. Pueden usarse también impresión digital moderna, impresión de inyección de tinta, electrofotografía formación directa de imagen.

45 Con el fin de conseguir una mejora adicional en la adherencia sobre una película polimérica, la película de soporte puede ser sometida previamente a un tratamiento de corona. Los ejemplos de las cantidades aplicadas a los materiales laminares son preferentemente de 0,2 a 50 g (polímero, sólido) por m², preferentemente de 0,5 a 20 g/m² o de 1 a 15 g/m².

50 Con el fin de conseguir una mejora adicional en la adherencia sobre una película polimérica, puede aplicarse un revestimiento previo o una imprimación sobre la película polimérica antes de revestir la barrera al oxígeno sobre el

sustrato. Dichas imprimaciones pueden estar basadas en dispersiones de poliuretano, soluciones de poliuretano, poliuretano reactivo sin disolventes o a base de disolventes, polietilenimina, poliacrilatos u otras imprimaciones conocidas por las personas con conocimientos en la técnica.

5 Una vez aplicada la composición de revestimiento acuosa a los sustratos laminares, el disolvente se evapora. Para ello, a modo de ejemplo, en el caso de una operación continua, el material puede hacerse pasar a través de un túnel de secado, que puede tener un aparato de irradiación de infrarrojos. A continuación, el material revestido y seco se hace pasar sobre un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El espesor del revestimiento seco es preferentemente de 0,2 a 50 μm , de manera particular preferentemente de 0,5 a 20 μm , más preferentemente de 1-15 μm .

10 Los sustratos revestidos con la composición de revestimiento acuosa exhiben una acción de barrera al oxígeno excelente, en particular en entornos de alta humedad. Los sustratos revestidos pueden usarse, por ejemplo, como medios de envasado, preferentemente para envasar alimentos. Los revestimientos tienen muy buenas propiedades mecánicas y exhiben, por ejemplo, una flexibilidad extraordinaria.

15 El revestimiento de barrera al oxígeno puede usarse también como un revestimiento de barrera contra otras sustancias. Dichas sustancias pueden ser dióxido de carbono, nitrógeno, bisfenol A (BPA), aceite mineral, grasas, aldehídos, lubricantes, plastificantes, fotoiniciadores o sustancias aromáticas.

20 Con el fin de obtener propiedades superficiales adicionales específicas o propiedades de revestimiento específicas de las películas poliméricas revestidas, por ejemplo, buena capacidad de impresión, o propiedades de sellado y de no bloqueo mejoradas adicionales, o una buena resistencia al agua, puede ser ventajoso revestir los sustratos revestidos con capas superiores que proporcionan estas propiedades adicionales deseadas. Los sustratos revestidos previamente con la composición de revestimiento acuosa según la invención pueden revestirse fácilmente. Para el proceso de revestimiento, puede repetirse uno de los procesos indicados anteriormente, o el revestimiento repetido puede realizarse en un proceso continuo sin ningún tipo de enrollado y desenrollado intermedio de la lámina. De esta manera, la ubicación de la capa de barrera al oxígeno puede estar en el interior del sistema, y entonces las propiedades superficiales vienen determinadas por la capa superior. La capa superior tiene una buena adherencia a la capa de barrera al oxígeno. Debido a la buena resistencia a la humedad, en particular, no es necesario aplicar un revestimiento adicional de protección contra la humedad para garantizar que la capa de barrera al oxígeno sea efectiva incluso a niveles de humedad relativamente altos.

30 En una realización, una película polimérica de la invención comprende, además del revestimiento de barrera al oxígeno, al menos una capa adicional realizada en materiales seleccionados de entre el grupo que consiste en poliacrilatos, cloruro de polivinilideno (PVDC), ceras, resinas epoxi, acrilatos curables mediante UV y poliuretanos.

35 En una realización de la invención, una película polimérica de la invención tal como se ha descrito anteriormente, se lamina con al menos un material adicional, en el que el al menos un material adicional se selecciona de entre tereftalato de polietileno, polipropileno orientado, polietileno, polipropileno fundido, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, tereftalato de polietileno metalizado, polipropileno orientado metalizado, poliamida, papel y cartón.

Otro objeto de la invención es un envase que comprende una película polimérica según la invención tal como se ha descrito anteriormente.

40 Otro objeto de la invención es el uso de una composición acuosa según la invención tal como se ha descrito anteriormente para proporcionar propiedades de barrera al oxígeno.

Ejemplos

Medición de la acción de barrera al oxígeno:

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se determinó en revestimientos sobre películas poliméricas a un nivel de humedad relativa (HR) del 75% y a una temperatura de 25°C.

45 Las mediciones se realizaron con aire sintético (21% de oxígeno; los resultados se extrapolan al 100% de oxígeno).

Material portador: película polimérica de PET (tereftalato de polietileno) con un espesor de 50 μm . OTR de la película sin revestimiento: $27,4 \pm 0,2 \text{ cm}^3/(\text{metro}^2 \text{ d})$.

El procedimiento de determinación se basó en la norma ASTM D3985-05, usando un sensor coulométrico. Cada muestra se midió por duplicado y se calculó el resultado medio.

Los OTRs se obtuvieron en un instrumento Mocon OX-TRAN 2/21 XL con un límite de detección inferior de 0,0005 cm³ m⁻² día⁻¹ bar⁻¹.

Las tasas de transmisión de vapor de agua (WVTR) se midieron en un dispositivo Mocon PERMATRAN-W modelo 333 a 25°C y a una humedad relativa de 75% RH. El límite inferior de detección del dispositivo era de 0,05 g m⁻² día⁻¹.

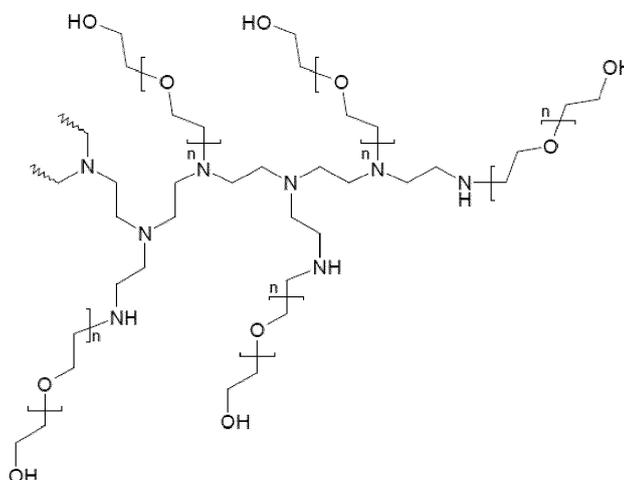
5

Muestras poliméricas:

PEI1 33 % en peso de solución acuosa de polietilenimina, Mw = 750.000 g/mol; densidad de carga 17 meq/g, pH = 11

10 PEIE polietilenimina etoxilada, 80% en peso en agua; Mw = 13.000 g/mol relación molar de unidades de óxido de etileno a unidades de etilenimina = 20:1 (grado de etoxilación = 20,5:1)

15



20

PAA ácido poliacrílico, Mw = 100.000 g/mol; 35% en peso en agua,

PPE1 complejo de polielectrolito realizado en PAA y PEIE en una relación de peso de 70:30, pH 4,3

PPE2 Complejo de polielectrolito realizado en PAA y PEIE en una relación de peso de 90:10, pH 4,2

25 PPE3 Complejo de polielectrolito realizado en PAA y PEIE en una relación de peso de 70:30, pH 3,3

Filosilicatos:

Na-hect fluorohectorita sódica sintética

L-hect hectorita modificada con L-lisina

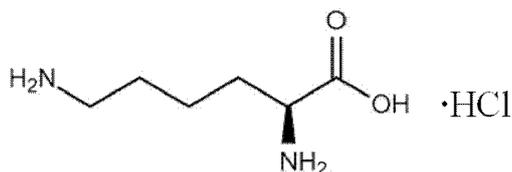
30 BT-hect hectorita modificada con betaína

Tris-hect hectorita modificada con 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (TRIS)

Agentes de modificación:

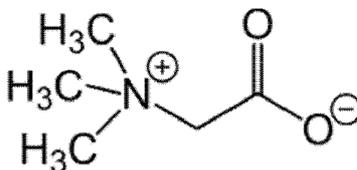
L-lisina monohidrógeno de ácido (S)-2,6-diaminohexanoico C₆H₁₄N₂O₂.HCl, grado reactivo ≥ 98%, Sigma-Aldrich GmbH, Alemania.

35



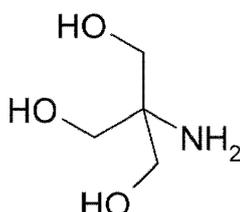
Betaína: N,N,N-trimetilglicina (anhidra), C₅H₁₁NO₂, Alfa Aesar GmbH, Alemania

5



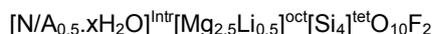
TRIS: 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, C₄H₁₁NO₃, grado reactivo ≥ 99,9%, Sigma-Aldrich GmbH, Alemania. El pH de la solución 0,5 M de TRIS se ajustó a 5,75 con ácido clorhídrico.

10



15 El tipo de filosilicato usado en los ejemplos es de tipo esmectita exfoliada con una carga de capa de 0,5 por cada unidad de fórmula (p.u.f.). El procedimiento de síntesis del filosilicato usado se describe en M. Stoter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, Langmuir 2013, 29, 1280-1285. El filosilicato es una fluorohectorita sódica sintética (Na-hect) y tiene una capacidad de intercambio catiónico de 127 meq/100 g. La fórmula química es:

20



Modificación de la fluorohectorita de sodio:

Se usaron diferentes tipos de modificación catiónica para reemplazar los cationes de sodio de la superficie del silicato laminar deslaminado. La modificación proporciona una estabilización de los silicatos laminares deslaminados y una compatibilización del silicato laminado con la matriz polimérica en el interior de la suspensión y en la etapa de secado de la formación de película.

25

Ejemplo 1: Modificación de Na-hect deslaminada

En un tubo de centrifuga de 50 ml, se suspendieron 0,25 g de Na-hect en 30 ml de agua destilada. Para la modificación de la superficie de la Na-hect, se añadió un 125% de CEC (capacidad de intercambio de cationes) del agente de modificación (después de disolverlo en 5 ml de agua destilada) y se colocó en un agitador superior durante 12 horas. Posteriormente, la Na-hect modificada se centrifugó a 10.000 rpm, el sobrenadante separado se descartó y la Na-hect modificada se volvió a suspender en agua destilada y, una vez más, se añadió un 125% de CEC del agente de modificación (después de disolverlo en 5 ml de agua destilada) y se colocó en un agitador superior durante 12 horas para garantizar una modificación completa de la superficie de la Na-hect. Al final, la Na-hect modificada se centrifugó a 10.000 rpm y el sobrenadante separado se descartó y la Na-hect modificada se lavó con agua destilada hasta que la conductividad del sobrenadante separado fue menor de 25 μs.

30

Ejemplo 2: Mezclado de polianión (PAA) con polietilenimina etoxilada (PEIE) en una relación en peso de 70:30 para formar un complejo de polielectrolitos (PPE1)

Se mezclaron 8 g de la solución de PAA en agua con un 35% en peso de contenido sólido con 2,5 ml de una solución 3M de NH₃ en agua y a continuación se añadieron 1,5 g de un 80% en peso (solución en agua) de PEIE. Se añadieron 5 ml de agua destilada a la mezcla y se mezcló con agitación magnética durante 4 horas. pH: 4,3.

35

Una mezcla del PPE1 resultante se revistió sobre un sustrato de PET con una cuchilla de velocidad de 18 mm/s. La película se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR (véase la tabla 1). Ejemplo 3: Suspensión de filosilicato Na-hect modificado con un complejo de polielectrolito de matriz (PPE1) con una relación en peso de 50:50.

Ejemplo 3a: Modificación con betaína (BT-hect50):

40

5 La cantidad de Na-hect modificada con BT según el procedimiento ilustrado en el Ejemplo 1 se añadió a la cantidad requerida de PPE1 para producir una suspensión con 50% en peso (basado en material inorgánico, es decir, sin agente de modificación) de silicato de capa de filosilicato en la matriz sólida final (la cantidad de agente de modificación se calculó en el lado del polímero). La suspensión final preparada para el revestimiento tenía un contenido de sólidos del 2% en peso.

La suspensión se depositó sobre láminas de PET usando una racleta con una velocidad de cuchilla de 18 mm/s. La película se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 3b. Modificación con TRIS (Tris-hect50):

10 El procedimiento del Ejemplo 3a se aplicó para preparar nanocompuestos usando TRIS como modificación de la Na-hect.

La película revestida se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR a 25°C y al 75% de HR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 3c: Modificación con L-lisina (L-hect)

15 El procedimiento del Ejemplo 3a se aplicó para preparar un nanocompuesto usando L-lisina como modificación de la Na-hect con varias cantidades de L-hect.

Ejemplo 3c: 50% en peso de material inorgánico (L-hect50)

Ejemplo 3c1: 10% en peso de material inorgánico (L-hect10)

Ejemplo 3c2: 20% en peso de material inorgánico (L-hect20)

Ejemplo 3c3: 30% en peso de material inorgánico (L-hect30)

20 **Ejemplo 3c4: 40% en peso de material inorgánico (L-hect40)**

La película revestida se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR a 25°C y al 75% de HR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 4: Mezclado de polianión (PAA) con polietilenimina (PEIE) etoxilada en una relación en peso de 90:10 para formar un complejo de polielectrolitos (PPE2)

25 Se mezclaron 12,86 g de la solución de PAA en agua con un 35% en peso de contenido sólido con 4,2 ml de solución 3M de NH₃ en agua, a continuación, se añadieron 5 ml de agua destilada y la mezcla se mezcló mediante agitación magnética durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 0,63 g de una solución al 80% en peso en agua de PEIE. La mezcla completa se homogeneizó a continuación mediante agitación magnética durante 4 horas. pH: 4,2.

30 Una mezcla del PPE2 resultante se revistió sobre un sustrato de PET con una velocidad de cuchilla de 18 mm/s. La película se secó a 80°C durante 24 horas (véase la Tabla 1).

Ejemplo 4a1: PPE2 + BT-hect.

35 El procedimiento del Ejemplo 3a se aplicó para preparar nanocompuestos usando betaína como modificación de la Na-hect y PPE2 (Ejemplo 4) como matriz polimérica. La cantidad de material de silicato inorgánico fue del 10% en peso de filosilicato en la matriz sólida final.

La película revestida se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR a 25°C y 75% de HR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 4a2: PPE2 + L-hect.

40 El procedimiento del Ejemplo 3a se aplicó para preparar nanocompuestos usando L-lisina como modificación de la Na-hect y PPE2 (Ejemplo 4) como matriz polimérica. La cantidad de material de silicato inorgánico fue del 10% en peso de filosilicato en la matriz sólida final.

La película revestida se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR a 25°C y al 75% de HR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 5: PPE3

Se mezclaron 8 g de la solución de PAA (35% en peso de contenido sólido en agua) con 0,75 ml de solución 3M de NH₃ en agua y a continuación se añadieron 1,5 g de una solución al 80% en peso de PEIE. Se añadieron 5 ml de agua destilada a la mezcla y se mezcló mediante agitación magnética durante 4 horas. pH: 3,3.

- 5 Se revistió una mezcla del PPE3 resultante sobre un sustrato de PET con una velocidad de cuchilla de 18 mm/s. La película se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 5a1: PPE3 + L-hect.

Se aplicó el procedimiento del Ejemplo 3a para preparar nanocompuestos usando L-lisina como modificación de la Na-hect y PPE3 (Ejemplo 5) como matriz polimérica. La cantidad de material de silicato inorgánico fue del 20% en peso de filosilicato en la matriz sólida final.

- 10 La película revestida se secó a 80°C durante 24 horas y se midieron la OTR y la WVTR a 25°C y al 75% de HR (véase la Tabla 1).

Ejemplo 6 (comparativo):

Suspensión de filosilicato de Na-hect modificada con un complejo polielectrolitos de matriz de PAA y PEI1 no etoxilado.

- 15 Se aplicó el procedimiento del Ejemplo 3a para preparar nanocompuestos usando L-lisina como modificación de la Na-hect y usando 100 partes en peso de PAA y 40 partes en peso de PEI1 en lugar de PEIE.

Ejemplo 7 (comparativo): PAA + L-hect (100:20)

Se aplicó el procedimiento del Ejemplo 3a para preparar nanocompuestos usando L-lisina como modificación de la Na-hect y usando solo 100 partes en peso de PAA solo, es decir, sin PEIE. La cantidad de material de silicato inorgánico fue del 20% en peso de filosilicato en la matriz sólida final.

- 20

Ejemplo 8 (comparativo): PAA + L-hect (100:50)

Se aplicó el procedimiento del Ejemplo 3a para preparar nanocompuestos usando L-lisina como modificación de la Na-hect y usando 100 partes en peso de PAA solo, es decir, sin PEIE. La cantidad de material de silicato inorgánico fue del 50% en peso de filosilicato en la matriz sólida final.

- 25

Tabla 1: Resultados de la medición de la barrera al oxígeno y de la barrera al vapor de agua.

Película	pH	Espesor [μm]	OTR [$\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{día}^{-1} \text{bar}^{-1}$]	WVTR [$\text{g m}^{-2} \text{día}^{-1}$]
Sustrato de PET no revestido (comp.)	-	50	27,4 ($\pm 0,2$)	4,67
Ej. 2 PPE1 (comp.)	4,3	8	25,4 ($\pm 0,1$)	4,27
Ej. 3a BT-hect 50	4,5-5	3	0,11 ($\pm 0,01$) 0,010 ¹⁾	0,34 0,08 ¹⁾
Ej. 3b T-hect50	4,5-5	2,5	0,54 ($\pm 0,03$)	0,53
Ej. 3c L-hect50	4,5-5	2,4	0,2 ($\pm 0,02$) 0,020 ¹⁾	0,30 0,08 ¹⁾
Ej. 3c1 L-hect10	4,5	2	10,2	1,5
Ej. 3c2 L-hect20	4,7	2	8,38	1,21
Ej. 3c3 L-hect30	4,8	1-2	6,41	0,90

(Cont.)

Ej. 3c4 L-lect40	5	1-2	4,65	0,77
Ej. 4 PPE2 (comp.)	4,2	8	21,4	3,2
Ej. 4a1 PPE2 + BT-lect.	4,5	2	8,02	2,95
Ej. 4a2 PPE2 + L-lect.	4,5	2	8,23	1,4
Ej. 5 PPE3 (comp.)	3,3	13-14	22,78	2,96
Ej. 5a1 PPE3 + L-lect.	3,5	4	0,82	0,53
Ej. 6 (comp.) PAA/PEI + L-lect.		Sin formulación estable	Sin formulación estable	Sin formulación estable
Ej. 7 (comp.) PAA + L-lect 100:20		3-4	14,6	3,8
Ej. 8 (comp.) PAA + L-lect 100:50		1-2	10,3	2,1
1) Película secada durante 48 horas.				

Ejemplo 9: Modificación con L-lisina (L-lect50) para revestimiento por pulverización

5 Se aplicó el procedimiento del Ejemplo 3a para preparar nanocompuestos usando L-lisina como modificación de Na-lect y PPE1. La formulación final contenía 20% en peso de material inorgánico, basado en sólidos con un contenido total de sólidos del 2% en peso.

Ejemplo 10: Modificación con L-lisina (L-lect50) para revestimiento por pulverización

La misma composición que en el Ejemplo 9, pero con un contenido total de sólidos del 1% en peso.

10 Las composiciones de los Ejemplos 9 y 10 se revistieron mediante pulverización sobre un sustrato de PET (película optimont® BOPET; 100 µm) y se midieron la OTR y la WVTR (véase la Tabla 2).

Parámetros de revestimiento por pulverización:

55 ciclos (Ejemplo 9); 110 ciclos (Ejemplo 10)

Dispositivo de pulverización: SATAJet® 4000 LAB HVLP 1,0 mm

Gas portador: aire; Presión de entrada 4 bar; presión de salida 2-4 bar

15 Caudal de gas portador: aproximadamente 450 l/min a 2,5 bar

Suspensión de caudal: 60 ml/min.

Aplicación uniaxial

Velocidad de la cinta 1 m/seg.

Secado: 60 segundos a 60°C con lámparas de IR de 250 W

20

Tabla 2: Resultados de la medición de la barrera al oxígeno y de la barrera al vapor de agua para muestras revestidas mediante pulverización

Película	Espesor de revestimiento [μm]	OTR [$\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{día}^{-1} \text{bar}^{-1}$]	WVTR [$\text{g m}^{-2} \text{día}^{-1}$]
Sustrato de PET no revestido 100 μm	0	11,5	1,8
Ej. 9	2-3	$6,68 \cdot 10^{-3}$	< 0,005
Ej. 10	4-6	$7,19 \cdot 10^{-4}$	< 0,005

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa que comprende

- (a) al menos un polianión,
- (b) al menos un polímero catiónico etoxilado, y
- (c) al menos un filosilicato.

2. Composición acuosa según la reivindicación 1, en la que la composición acuosa contiene

- (a) del 10 al 80% en peso, con referencia al contenido de sólidos, del polianión; y
- (b) del 10 al 80% en peso, con referencia al contenido de sólidos, del polímero catiónico etoxilado; y
- (c) del 5 al 75% en peso, con referencia al contenido de sólidos, del filosilicato.

3. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polianión (a) y el polímero catiónico etoxilado (b) se disuelven en la composición acuosa y en la que el polianión (a) es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base seleccionada de entre el grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes y dicho polímero comprende grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de preferentemente al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización y en la que dicho polímero catiónico etoxilado (b) tiene un peso molecular promedio en peso de preferentemente al menos 2.500 g/mol, el peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel con poli(metacrilato de metilo) como estándar según la norma DIN 55672-2:2008:06.

4. Composición acuosa según la reivindicación 1, en la que la relación en peso del polianión (a), calculada sin agente de neutralización, al polímero catiónico etoxilado (b) es de 10:1 a 10:5 y en la que la relación en peso de la suma del polianión (a) y del polímero catiónico etoxilado (b) al filosilicato (c) es preferentemente de 95:5 a 50:50.

5. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polianión se selecciona de entre polímeros que pueden producirse a partir de monómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y sales de estos ácidos, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico.

6. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polianión (a) es ácido poliacrílico neutralizado o un copolímero neutralizado de ácido acrílico y ácido maleico, el peso molecular promedio en peso del polímero aniónico (a) es de 10.000 a 200.000 g/mol, el peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel con poli(metacrilato de metilo) como estándar según la norma DIN 55672-2:2008:06.

7. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grado de etoxilación del polímero catiónico etoxilado (b) es de 40:1 a 1:10, y el peso molecular promedio en peso del polímero catiónico etoxilado (b) es preferentemente de 2.500 a 3 millones de g/mol, el peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel con poli(metacrilato de metilo) como estándar según la norma DIN 55672-2:2008:06.

8. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filosilicato se selecciona de entre esmectitas modificadas orgánicamente y exfoliadas.

9. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filosilicato es un filosilicato natural o sintético con una relación de aspecto de más de 400, preferentemente más de 1.000 o más de 10.000.

10. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filosilicato es una esmectita sintética de fórmula



en la que

M son cationes metálicos de estado de oxidación 1 a 3, o H⁺,

M^I son cationes metálicos de estado de oxidación 2 o 3.

M^{II} son cationes metálicos de estado de oxidación 1 o 2,

Y son mono-aniones,

m para los átomos de metal M^I de estado de oxidación 3 es $\leq 2,0$

y m para los átomos de metal M^I de estado de oxidación 2 es $\leq 3,0$,

5 o es $\leq 1,0$ y

la carga n de la capa es de igual o mayor que 0,01 a menor o igual que 2,0.

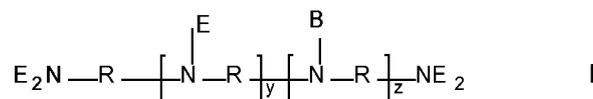
11. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filosilicato está modificado superficialmente con al menos un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo seleccionado de entre grupos amino y grupos amonio.

10 12. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filosilicato se produce de manera hidrotérmica o se produce mediante una síntesis de fusión a alta temperatura y posterior exfoliación y/o deslaminación.

15 13. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero catiónico etoxilado (b) se selecciona de entre polímeros de vinilimidazolio etoxilados, polímeros de haluro de dimetilamonio etoxilados, polímeros de vinilamina etoxilados, polímeros de etilenimina etoxilados, polímeros de acrilato de dialquilaminoalquilo etoxilados, polímeros de metacrilato de dialquilaminoalquilo etoxilados, polímeros de dialquilaminoalquil acrilamida etoxilados y polímeros de dialquilaminoalquil metacrilamida etoxilados.

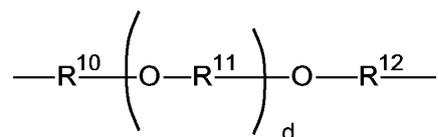
14. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero catiónico etoxilado (b) es una polialquilenimina etoxilada o una poliamina etoxilada de fórmula general I

20



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

25 R representa radicales de alquileo C₂-C₁₂, lineales o ramificados, idénticos o diferentes, o una unidad de éteralquilo de la siguiente fórmula:



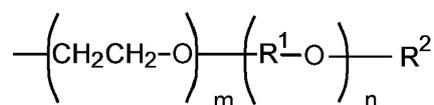
30 en la que cada una las variables se define de la siguiente manera:

R¹⁰, R¹¹, R¹² representan radicales alquileo C₂-C₆, lineales o ramificados, idénticos o diferentes, preferentemente etileno, y

d es un número entero que tiene un valor comprendido en el intervalo de 0 a 50, preferentemente de 1 a 5;

35 B representa una continuación de las polialquileniminas etoxiladas o las poliaminas etoxiladas mediante ramificación

E es una unidad alquilenoxi de la fórmula II, en la que las unidades alquilenoxi pueden estar en cualquier orden



II

40 en la que cada variable se define de la siguiente manera:

R¹ representa 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-isobutileno y/o 1,2-penteno;

R² representa hidrógeno y/o alquilo C₁-C₂₂ y/o aralquilo C₇-C₂₂, preferentemente alquilo C₁-C₆;

m es un número entero que tiene un valor comprendido en el intervalo de 5 a 50;

n es un número entero que tiene un valor comprendido en el intervalo de 0 a 40;

5 y y z son, cada uno, de 0 a 150, donde la suma de y + z es al menos 1;

en el que el número de grupos etilenoxi es más del 50% de todos los grupos alquilenoxi.

15. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero catiónico etoxilado (b) es una polietilenimina etoxilada.

16. Película polimérica, revestida con una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

10 17. Película polimérica según la reivindicación anterior, en la que la tasa de transmisión de oxígeno de la película revestida es menor del 40% de la tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida, medida a 25°C y al 75% de humedad relativa, la tasa de transmisión de oxígeno se mide tal como se ha descrito en los ejemplos.

15 18. Película polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17, en la que el material de la película polimérica se selecciona de entre poli(tereftalato de etileno), polipropileno orientado, polietileno, polipropileno fundido, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, poli(tereftalato de etileno) metalizado, polipropileno orientado metalizado y poliamida y en la que el espesor de la capa de revestimiento después del secado es preferentemente de 0,2 a 50 µm.

19. Envase que comprende una película polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18.

20 20. Procedimiento de formación de una película polimérica con propiedades de barrera al oxígeno mejoradas que comprende:

aplicar una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 a al menos un lado de una película polimérica y secar dicha composición para formar un revestimiento de barrera sobre la película polimérica, en el que la tasa de transmisión de oxígeno se reduce en comparación con el sustrato no revestido.

25 21. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para proporcionar propiedades de barrera al oxígeno.