

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 328**

51 Int. Cl.:

B05D 5/00 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 12195417 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 2570196**

54 Título: **Uso de complejos de polielectrolitos para la producción de películas poliméricas con propiedades de barrera al oxígeno**

30 Prioridad:

24.08.2009 EP 09168479

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

11.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
BREINER, THOMAS;
URBAN, DIETER;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
SCHÄDLER, VOLKER;
DIEHL, HEIKO y
SEYFFER, HERMANN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 805 328 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de complejos de polielectrolitos para la producción de películas poliméricas con propiedades de barrera al oxígeno

La invención se refiere al uso de complejos de polielectrolitos para conferir a los materiales de empaque fabricados con películas de polímero una barrera al oxígeno. Los componentes de síntesis de polímeros del complejo de polielectrolitos son aplicados a la película de polímero en forma polimerizada. La película de polímero está revestida con una composición que comprende un complejo de polielectrolitos hecho de polímero aniónico y tensioactivo catiónico, o la película de polímero está revestida con al menos tres capas alternas, en la que una de dos capas adyacentes contiene un componente de síntesis de polielectrolito aniónico y la otra de las dos capas adyacentes contienen un componente de síntesis de polielectrolito catiónico y en las interfaces mutuas adyacentes de las capas alternas son formados complejos de polielectrolitos.

Al empacar productos sensibles a la oxidación o al oxígeno, es importante que los materiales de empaque utilizados tengan propiedades de barrera al oxígeno, es decir, que tengan la transmisión más baja posible o la permeabilidad más baja posible para el oxígeno. Dado que las películas de polímeros usadas como materiales de empaque, por ejemplo, hechas de poliolefinas como polietileno o polipropileno orientado o de poliésteres como por ejemplo, tereftalato de polietileno, en general en forma pura, sin revestimiento, muestran una permeabilidad relativamente alta al oxígeno, han sido propuestas varias medidas para aumentar las propiedades de barrera al oxígeno de los materiales de empaque.

El documento WO 03/068869 describe un proceso de producción de materiales de empaque con propiedades de barrera contra el oxígeno, en el que un material de soporte está revestido con un compuesto polimerizable y el compuesto es polimerizado sobre el material de soporte. El documento EP 2 014 730 describe una composición de revestimiento para formar una película de barrera a los gases basada en un polímero de ácido policarboxílico que es reticulado por medio de un compuesto de cinc. El documento WO 07/002322 describe películas de polímero revestidas con propiedades de barrera contra el oxígeno. La composición de revestimiento es una solución de un copolímero de ácido maleico/ácido acrílico y un copolímero de alcohol vinílico/vinilamina. Después del revestimiento, los dos copolímeros de la composición de revestimiento son reticulados en la película de polímero. El documento WO 98/31719 describe composiciones de revestimiento para revestimientos de barrera. Las composiciones contienen un monómero de ácido etilénicamente insaturado y una poliamina que contiene un reticulador incorporado. Después del revestimiento, la reticulación tiene lugar activando una polimerización inducida mediante radicales libres.

El documento US 6 060 410 A describe un procedimiento de revestimiento de un sustrato con un complejo de polielectrolitos previamente preparado a partir de polímero aniónico y tensioactivo catiónico. El documento CN 1 857 918 A describe películas de barrera multicapa con polielectrolitos catiónicos y aniónicos. El quitosano es usado como el polielectrolito catiónico. El documento US 6 524 569 B1 describe la generación de un gel por formación de un complejo poliónico por reacción de un polímero aniónico soluble con un polímero catiónico soluble.

Las películas de empaque con propiedades de barrera al oxígeno conocidas hasta ahora aún no son satisfactorias en todos los aspectos. A menudo, las permeabilidades para el oxígeno aún no son lo suficientemente bajas para todas las aplicaciones o los revestimientos de barrera con películas a base de polímero no son lo suficientemente flexibles. Entonces la película de barrera puede resultar dañada al ser doblada o plegada en el área de plegado con los consecuentes efectos inadecuados de barrera.

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición y un procedimiento adicionales que permitan la producción de empaques con buenas propiedades de barrera contra el oxígeno, en particular también en el área de pliegues, dobleces y esquinas. El empaque debe ser lo más resistente posible a la temperatura, flexible y no bloqueante, y no debe contener ninguna sustancia que sea perjudicial para la salud, como por ejemplo, metales.

El objeto de la invención es el uso de al menos un complejo de polielectrolitos para conferir a los materiales de empaque fabricados con películas poliméricas de una barrera al oxígeno, en el que los componentes de síntesis poliméricos del complejo de polielectrolitos son aplicados en forma polimerizada a la película polimérica y en el que al menos una película de polímero está revestida en al menos un lado con una composición que contiene un complejo de polielectrolitos previamente preparado a partir de polímero aniónico y tensioactivo catiónico; o en el que una película de polímero está revestida en al menos un lado con al menos tres capas alternas, en el que cada una de las dos capas adyacentes contiene al menos un componente de construcción de polielectrolito aniónico y la otra de dos capas adyacentes contiene al menos un componente de construcción de polielectrolito catiónico y son formados complejos de polielectrolito en las interfaces mutuas adyacentes de al menos tres capas alternas, caracterizado porque como componente de síntesis de polielectrolitos catiónicos es usado un polímero catiónico, el cual es seleccionado del grupo que consiste en polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio, polímeros que contienen haluros de polidialdimetilamonio, unidades de vinilamina, polímeros que contienen unidades de etilenimina, polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilmetacrilamida; o porque como componente de síntesis de polielectrolito catiónico es usado un tensioactivo catiónico.

El objeto de la invención también es una película de polímero revestida, en la que al menos un lado de la película de polímero está recubierto con al menos tres capas alternas, en la que cada una de las dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito aniónico y la otra de las dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito catiónico mencionado anteriormente y en las interfaces mutuas adyacentes de las al menos tres capas alternas son formados complejos de polielectrolitos.

El revestimiento producido de acuerdo con la invención con el complejo de polielectrolitos tiene propiedades de barrera contra el oxígeno. Las propiedades de barrera pueden ser medidas utilizando la prueba de permeabilidad descrita en los ejemplos. El término propiedad de barrera contra el oxígeno significa una transmisión o permeabilidad reducida al oxígeno en comparación con un sustrato no recubierto. La permeabilidad al oxígeno para las películas de polímero revestidas de acuerdo con la invención es preferentemente inferior al 30%, en particular inferior al 20% o inferior al 10%, por ejemplo, entre 1% y 3% del valor de la película de polímero sin revestir (medida a 23°C y 0% de humedad relativa).

En una realización, la capa de barrera de oxígeno que contiene el complejo de polielectrolitos es proporcionada con una protección contra la humedad para evitar o al menos reducir en gran medida el deterioro del efecto de barrera por la alta humedad atmosférica. La protección contra la humedad puede ser proporcionada mediante un revestimiento adicional con un material que tiene un efecto de barrera contra el vapor de agua o la humedad del aire. Alternativa o acumulativamente, también puede ser llevada a cabo la coextrusión con dicho material. Las poliolefinas, por ejemplo, en particular el polietileno, son adecuadas. La protección contra la humedad es formada preferentemente revistiendo con una poliolefina o mediante coextrusión de una poliolefina con al menos una sustancia seleccionada de complejos de polielectrolitos, componentes de síntesis de polielectrolitos aniónicos y componentes de síntesis de polielectrolitos aniónicos.

Los polielectrolitos son polímeros iónicos. Para los propósitos de la invención, los complejos de polielectrolitos son los productos de reacción de componentes de síntesis de polielectrolitos iónicos cargados opuestamente, en los que al menos uno de los componentes de síntesis un polímero catiónico o aniónico. Los complejos de polielectrolitos que pueden ser usados de acuerdo con la invención son formados, por ejemplo, a partir de un polímero aniónico y de un polímero catiónico o de un polímero aniónico y de un tensioactivo catiónico no polimérico, o de un polímero catiónico y de un tensioactivo aniónico no polimérico. Son preferentes los complejos de polielectrolitos de polímero catiónico y polímero aniónico o de un polímero aniónico y un tensioactivo catiónico no polimérico. Como regla general, los complejos de polielectrolitos tienen una composición estequiométrica definida, es decir la proporción equivalente de grupos aniónicos y catiónicos en estos complejos es igual o cercana a 1. Sin embargo, los complejos de polielectrolitos también pueden estar cargados predominantemente aniónicamente o predominantemente catiónicamente. De acuerdo con la invención, además de tales complejos de polielectrolitos, también puede ser usado un polímero catiónico o aniónico en exceso, es decir, estar disponible de forma libre, no complejada.

Los polímeros aniónicos son polímeros con grupos aniónicos, en particular polímeros orgánicos con grupos carboxilato, fosfato o sulfato. También pueden ser usados los ácidos correspondientes, siempre que estén neutralizados por bases contenidas en el medio de reacción o sean convertidos en grupos aniónicos por grupos básicos del polímero catiónico. Los polímeros aniónicos adecuados son, por ejemplo, los formados por polimerización por radicales libres de polímeros aniónicos polimerizables por radicales libres etilénicamente insaturados. Esto también incluye copolímeros de al menos un monómero aniónico y uno o más monómeros copolimerizables no iónicos diferentes.

Los ejemplos de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados adecuados son los ácidos carboxílicos de C₃ a C₁₀ o de C₃ a C₅ monoetilénicamente insaturados, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamido metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido itacónico y las sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio de estos ácidos. Los monómeros aniónicos preferentes incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Las dispersiones acuosas de polímeros basados en ácido acrílico son particularmente preferentes. Los monómeros aniónicos pueden ser polimerizados solos para dar homopolímeros o como una mezcla entre sí para dar copolímeros. Ejemplos de esto son los homopolímeros de ácido acrílico, homopolímeros de ácido metacrílico o copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico así como copolímeros de ácido metacrílico y ácido maleico.

Sin embargo, la polimerización de los monómeros aniónicos también puede ser llevada a cabo en presencia de al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Estos monómeros pueden ser no iónicos o pueden llevar una carga catiónica. Los ejemplos de comonómeros no iónicos son acrilamida, metacrilamida, N-C₁-C₃-alquil acrilamidas, N-vinilformamida, ésteres de ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C, tales como en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo y acrilatos de n-butilo, ésteres de ácido metacrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, así como acetato de vinilo y propionato de vinilo. Los monómeros catiónicos adecuados que son copolimerizables con los monómeros aniónicos son acrilato de dialquilaminoetilo, metacrilato de dialquilaminoetilo, acrilato de dialquilaminopropilo, metacrilato de dialquilaminopropilo, dialquilaminoetilacrilamida, dialquilaminoetilmacrilamida, dialquilaminopropilacrilamida, dialquilaminopropilmacrilamida, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol, así como los monómeros básicos neutralizados y/o cuaternizados con ácidos. 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, y dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmecacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

- 5 Los monómeros básicos pueden ser total o parcialmente neutralizados o cuaternizados, por ejemplo cada uno de 1 a 99%. El agente cuaternizante preferente para los monómeros básicos es el sulfato de dimetilo. Sin embargo, la cuaternización de los monómeros también puede ser llevada a cabo con sulfato de dietilo o con haluros de alquilo tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. Los monómeros catiónicos son usados como máximo en una cantidad tal que los complejos de polielectrolitos resultantes a valores de pH <6,0 y una temperatura de 20°C
10 llevan una carga global aniónica. El exceso de carga aniónica en los polímeros anfóteros resultantes es por ejemplo al menos 5% en moles, preferentemente al menos 10% en moles.

- Los comonómeros son usados en la producción de complejos de polielectrolitos aniónicos, por ejemplo, en cantidades tales que las dispersiones de polímeros resultantes son solubles en agua cuando son diluidas con agua y a valores de pH superiores a 7,0 y una temperatura de 20°C y tienen una carga aniónica. En base a los monómeros totales
15 usados en la polimerización, la cantidad de comonómeros no iónicos y/o catiónicos está por ejemplo de 0 a 99, preferentemente 5 a 75% en peso y normalmente en el intervalo de 5 a 25% en peso.

- Los ejemplos de copolímeros preferentes son los copolímeros de 25 a 90% en peso de ácido acrílico y 75 a 10% en peso de acrilamida. Al menos un ácido carboxílico C₃ a C₅ etilénicamente insaturado es polimerizado preferentemente en ausencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Son particularmente preferentes los
20 homopolímeros de ácido acrílico que pueden ser obtenidos por polimerización radical de ácido acrílico en ausencia de otros monómeros.

En una realización, el polímero aniónico contiene ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS). El ácido acrílico es copolimerizado preferentemente con AMPS. La cantidad de AMPS puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 15% en moles o del 0,5 al 10% en moles, en función de la cantidad de todos los monómeros.

- 25 La polimerización puede ser llevada a cabo adicionalmente en presencia de al menos un agente de reticulación. Entonces son obtenidos copolímeros con una masa molar más alta que cuando los monómeros aniónicos son polimerizados en ausencia de un agente de reticulación. La incorporación de un reticulante en los polímeros también conduce a una solubilidad reducida de los polímeros en agua. Dependiendo de la cantidad de agente de reticulación copolimerizado, los polímeros se vuelven insolubles en agua, pero son hinchables en agua. Todos los compuestos
30 que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula pueden ser usados como reticuladores. Ejemplos de reticulantes son trialilamina, pentaeritritol trialiléter, pentaeritritol tetraaliléter, metilen bisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen al menos dos grupos alilo o viniléteres que contienen al menos dos grupos vinilo de alcoholes polivalentes, por ejemplo, sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, dietilenglicol y alcoholes divalentes completamente esterificados con azúcares como
35 sacarosa, glucosa, manosa, completamente con ácido acrílico o ácido metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono como 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 trimetileno propano etoxilados o trimetacrilatos de trimetileno propano etoxilados, trimetacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y de cloruro de trialilmetilamonio.

- 40 Los ejemplos de reticulantes son trialilamina, pentaeritritol trialiléter, pentaeritritol tetraaliléter, metilen bisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen al menos dos grupos alilo o viniléteres que contienen al menos dos grupos vinilo de alcoholes polivalentes, por ejemplo, sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, dietilenglicol y alcoholes divalentes completamente esterificados con azúcares como sacarosa, glucosa, manosa, completamente con ácido acrílico o ácido metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono como dimetacrilato de etilenglicol,
45 diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilatos de trimetileno propano etoxilados o trimetacrilatos de trimetileno propano etoxilados, trimetacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y cloruro de trialilmetilamonio. Si son usados agentes de reticulación en la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención, las cantidades de agente de reticulación usadas en cada caso son, por
50 ejemplo, 0,0005 a 5,0, preferentemente 0,001 a 1,0 % en peso, en base a los monómeros totales usados en la polimerización. Los reticulantes preferentes son pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, N,N'-diviniletilenurea, al menos dos grupos alilo que contienen aliléteres de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa y trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

- Si la polimerización de al menos un monómero aniónico es llevada a cabo en presencia de al menos un agente de
55 reticulación, son preparados preferentemente copolímeros reticulados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, polimerizando ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos que contienen al menos dos grupos alilo de azúcares como sacarosa, glucosa o manosa o trialilamina así como mezclas de estos compuestos. Dependiendo de las cantidades de agentes de reticulación utilizados en la polimerización, los complejos de polielectrolitos resultantes son solubles o hinchables en
60 solución acuosa diluida a valores de pH > 7,0.

Los polímeros catiónicos usados para formar los complejos de polielectrolitos son preferentemente solubles en agua, es decir, tienen una solubilidad en agua de al menos 1 g/l a 20°C. Los polímeros catiónicos son polímeros con grupos catiónicos, en particular polímeros orgánicos con grupos de amonio cuaternario. También pueden ser usados polímeros con grupos amino primario, secundario o terciarios, siempre que estén protonados por ácidos contenidos en el medio de reacción o por grupos ácidos del polímero aniónico y, por lo tanto, sean convertidos en grupos catiónicos. Los grupos amino o amonio del polímero catiónico pueden estar presentes como sustituyentes o como parte de la cadena del polímero. También pueden ser parte de un sistema de anillo aromático o no aromático.

Por ejemplo, los polímeros catiónicos adecuados son polímeros del grupo de

- (a) polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio,
- 10 (b) haluros de polidialildimetilamonio,
- (c) polímeros que contienen unidades de vinilamina,
- (d) polímeros que contienen unidades de etilenimina,
- (e) polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo y/o metacrilato de dialquilaminoalquilo y
- 15 (f) polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y/o dialquilaminoalquilmetacrilamida.

Los ejemplos de polímeros catiónicos son

- a) homopolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona,
- (b) cloruro de polidialildimetilamonio,
- 20 (c) polivinilaminas,
- (d) polietileniminas
- (e) acrilato de polidimetilaminoetilo, metacrilato de polidimetilaminoetilo, copolímeros de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo y copolímeros de acrilamida y metacrilato de dimetilaminoetilo, en los que los monómeros básicos también pueden estar presentes en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada, y
- 25 (f) polidimetilaminoetil acrilamida, polidimetilaminoetil metacrilamida y copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetil acrilamida.

Los monómeros básicos también pueden estar en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada. Los pesos moleculares promedio M_w de los polímeros catiónicos son al menos 500. Están, por ejemplo, en el intervalo de 500 a 1 millón, preferentemente de 1.000 a 500.000 o 2.000 a 100.000. Los polímeros catiónicos usados son preferentemente

- (a) homopolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona, cada uno con un peso molecular promedio M_w de 500 a 500.000,
- (b) cloruros de polidialildimetilamonio con un peso molecular promedio M_w de 1000 a 500.000,
- (c) polivinilaminas con un peso molecular promedio M_w de 500 a 1 millón y
- 35 (d) polietileniminas con un peso molecular promedio M_w de 500 a 1 millón.

Los copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona enumerados en (a) contienen, por ejemplo, del 10 al 90% en peso de N-vinilpirrolidona en forma copolimerizada. En lugar de N-vinilpirrolidona, puede ser usado al menos un compuesto del grupo de ácidos carboxílicos C_3 a C_5 etilénicamente insaturados, como, en particular, ácido acrílico o ácido metacrílico o los ésteres de estos ácidos carboxílicos con alcoholes monovalentes que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, como 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.

Como polímero del grupo (b) es preferentemente considerado el cloruro de polidialildimetilamonio. También son adecuados 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 contienen, por ejemplo, de 1 a 50, generalmente de 2 a 30% en moles de al menos uno de los comonómeros mencionados.

5 Los polímeros (c) que contienen unidades de vinilamina pueden ser obtenidos polimerizando N-vinilformamida, si es adecuado en presencia de comonómeros, e hidrolizando los polímeros de vinilformamida con eliminación de grupos formilo para formar grupos amino. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ser, por ejemplo, del 1 al 100% y normalmente está en el intervalo del 60 al 100%. Los pesos moleculares promedio M_w son de hasta 1 millón. Los polímeros que contienen unidades de vinilamina son comercializadas, por ejemplo, como marcas Catiofast® por BASF SE.

10 Los polímeros del grupo (d) que contienen unidades de etilenimina, como las polietileniminas, también son productos comerciales. Estas son comercializadas, por ejemplo, bajo el nombre Polymin® de BASF SE, por ejemplo, Polymin® SK. Estos polímeros catiónicos son polímeros de etilenimina que son obtenidos polimerizando etilenimina en un medio acuoso en presencia de pequeñas cantidades de ácidos o compuestos formadores de ácido, tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano o cloruro de etilo, o para producir productos de condensación a partir de epiclohidrina y compuestos que contienen grupos amino, tales como mono y poliaminas, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina y trietiltratramina o amoniaco. Por ejemplo, tienen pesos moleculares M_w de 500 a 1 millón, preferentemente de 1000 a 500.000.

15 Este grupo de polímeros catiónicos también incluye polímeros injertados de etilenimina en compuestos que tienen un grupo amino primario o secundario, por ejemplo, poliamidoaminas de ácidos dicarboxílicos y poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina también pueden reaccionar opcionalmente con agentes de reticulación bifuncionales, por ejemplo con epiclohidrina o éteres de bisclorhidrina de polialquilenglicoles.

20 Como polímeros catiónicos del grupo (e) son considerados polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo y/o metacrilato de dialquilaminoalquilo. Estos monómeros pueden ser usados en forma de bases libres, pero preferentemente en forma de sales con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico así como en forma cuaternizada en la polimerización. Ejemplos de agentes cuaternizantes adecuados son sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo. Tanto los homopolímeros como los copolímeros pueden ser preparados a partir de estos monómeros. Los ejemplos de comonómeros adecuados son acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo así como mezclas de los monómeros mencionados.

25 Los polímeros catiónicos del grupo (f) son polímeros que contienen unidades de dimetilaminoetilacrilamida o dimetilaminoetilmetacrilamida que contienen preferentemente los monómeros básicos en forma de sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada. Estos pueden ser homopolímeros y copolímeros. Los ejemplos son homopolímeros de dimetilaminoetilacrilamida que está completamente cuaternizada con sulfato de dimetilo o con cloruro de bencilo, homopolímeros de dimetilaminoetilmetacrilamida que está completamente cuaternizada con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo así como copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetilacrilamida cuaternizados con sulfato de dimetilo.

30 Los siguientes polímeros catiónicos son usados preferentemente en la preparación de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención:

- 35
- (a) Homopolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona, cada uno con un peso molecular promedio M_w de 1.000 a 100.000,
 - (b) Cloruro de polidialildimetilamonio con un peso molecular promedio M_w de 2000 a 100.000 y/o
 - (c) Polivinilaminas con un peso molecular promedio M_w de 1000 a 500000. Las polivinilaminas son usadas preferentemente en forma de sales con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.
- 40

45 Además de los polímeros que están compuestos únicamente por monómeros catiónicos, los polímeros anfóteros también pueden ser usados como polímeros catiónicos, a condición de que lleven una carga catiónica en general. El exceso de carga catiónica en los polímeros anfóteros es, por ejemplo, al menos 5% en moles, preferentemente al menos 10% en moles y normalmente está en el intervalo de 15 a 95% en moles. Los ejemplos de polímeros anfóteros con un exceso de carga catiónica son

- Copolímeros de acrilamida, acrilato de dimetilaminoetilo y ácido acrílico, que contienen al menos 5% en moles más de acrilato de dimetilaminoetilo que el ácido acrílico;
- Copolímeros de metosulfato de vinilimidazolio, N-vinilpirrolidona y ácido acrílico, que contienen al menos 5% en moles más de metosulfato de vinilimidazolio que el ácido acrílico copolimerizado;
- 50 – Copolímeros hidrolizados de N-vinilformamida y un ácido carboxílico C_3 a C_5 etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, con un contenido de unidades de vinilamina al menos 5% en moles mayor que las unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados;
- Copolímeros de vinilimidazol, acrilamida y ácido acrílico, en los que el pH es seleccionado de modo que al menos 5% en moles más de vinilimidazol esté cargado catiónicamente con relación al ácido acrílico copolimerizado.

Las dispersiones acuosas de complejos de polielectrolitos pueden ser preparadas polimerizando radicalmente los monómeros aniónicos bajo consideración, opcionalmente en presencia de otros monómeros, en un medio acuoso en presencia de polímeros catiónicos. La cantidad de monómeros básicos o catiónicos puede ser seleccionada de modo que los complejos poliméricos resultantes lleven siempre un exceso de carga aniónica, determinada a pH 7 y 20°C. La densidad de carga de los polielectrolitos o complejos de polielectrolitos puede ser determinada de acuerdo con D. Horn, Progr. Colloid & Polymer Sci., Volumen 65, 251-264 (1978).

Los polímeros básicos son usados preferentemente en forma de sales con ácidos minerales o ácidos orgánicos tal como ácido fórmico o ácido acético en la polimerización. De todos modos, estas sales son formadas durante la polimerización, porque la polimerización ocurre a un pH <6,0.

La polimerización también puede ser llevada a cabo opcionalmente en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena. Luego son obtenidos polímeros que tienen una masa molar más baja que los polímeros producidos sin agentes de transferencia de cadena. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena son compuestos orgánicos que contienen azufre en forma unida, tal como dodecilmercaptano, tiodiglicol, etiltioetanol, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, disulfuro de diisopropilo, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano 1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea, aldehídos, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes como en particular isopropanol así como compuestos de fósforo, por ejemplo hipofosfito de sodio. Pueden ser usados uno o más agentes de transferencia de cadena en la polimerización. Si son usados en la polimerización, estos son empleados, por ejemplo, en una cantidad de 0,01 a 5,0, preferentemente de 0,2 a 1% en peso, en base a los monómeros totales. Los agentes de transferencia de cadena son usados preferentemente junto con al menos un reticulante en la polimerización. Al variar la cantidad y la proporción de agente de transferencia de cadena y agente de reticulación, es posible controlar la reología de los polímeros resultantes. Los agentes de transferencia de cadena y/o los agentes de reticulación pueden ser introducidos durante la polimerización, por ejemplo en el medio de polimerización acuoso, o ser agregados juntos o por separado de los monómeros, dependiendo del progreso de la polimerización, en el lote de polimerización.

En la polimerización, generalmente son usados iniciadores que forman radicales libres en las condiciones de reacción. Iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio o potasio, catalizadores redox y azocompuestos tales como diclorhidrato de 2,2-azobis (N, N-dimetilvaleronitrilo), 2,2-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), diclorhidrato de 2,2-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2-azobis (2-amidinopropano). Los iniciadores son usados en las cantidades habituales para la polimerización. Los iniciadores azoicos son usados preferentemente como iniciadores de polimerización. Sin embargo, la polimerización también puede ser iniciada con la ayuda de rayos de alta energía tales como haces de electrones o mediante irradiación con luz UV.

La polimerización de los monómeros aniónicos es llevada a cabo por lotes, por ejemplo, introduciendo los monómeros y al menos un compuesto catiónico en una zona de polimerización y midiendo el iniciador de polimerización en porciones o continuamente. Sin embargo, es preferente un procedimiento semicontinuo, en el que el agua y el iniciador de polimerización son cargados inicialmente y al menos un monómero aniónico y al menos un polímero catiónico son agregados continuamente en condiciones de polimerización. Sin embargo, el iniciador también puede ser introducido en la zona de polimerización de forma continua o en porciones, pero por separado de la alimentación de monómero y la medición del polímero catiónico. También se puede proceder introduciendo inicialmente una porción de los monómeros, por ejemplo del 5 al 10% en peso, junto con una proporción correspondiente de al menos un polímero catiónico en una zona de polimerización, comenzando la polimerización en presencia de un iniciador y añadiendo la parte restante de los monómeros, el polímero catiónico y el iniciador continuamente o en porciones. La polimerización es llevada a cabo generalmente en todos los casos con la exclusión de oxígeno bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno o helio. Las temperaturas de polimerización están, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100°C, preferentemente de 15 a 90°C y usualmente de 20 a 70°C. La temperatura de polimerización depende mucho del iniciador particular usado.

La concentración de los complejos de polielectrolitos en las soluciones o dispersiones acuosas utilizadas para el revestimiento es preferentemente al menos 1% en peso, en particular al menos 5% en peso y hasta 50 o hasta 60% en peso. El contenido de complejos de polielectrolitos en la dispersión acuosa es usualmente del 1 al 40% en peso o del 5 al 35% en peso, en particular del 15 al 30% en peso.

Las dispersiones acuosas preferentes de los complejos de polielectrolitos a valores de pH inferiores a 6,0 y una temperatura de 20°C tienen una viscosidad de 100 a 150.000 mPa, o de 200 a 5.000 mPa (medido con un viscosímetro Brookfield a 20°C, 20 Rpm, husillo 4). Dependiendo de las condiciones de polimerización y los monómeros utilizados en cada caso o combinaciones de monómeros y auxiliares como los agentes de transferencia de cadena, los complejos de polielectrolitos tienen diferentes pesos moleculares. El peso molecular promedio M_w de los complejos de polielectrolitos es, por ejemplo, de 1.000 a 10 millones, preferentemente de 5.000 a 5 millones, y generalmente está en el intervalo de 10.000 a 3 millones. El peso molecular es determinado usando dispersión de luz. El tamaño medio de partícula de los complejos de polielectrolitos dispersos es, por ejemplo, de 0,1 a 200 μm , preferentemente de 0,5 a 70 μm . Este puede ser determinado, por ejemplo, mediante microscopía óptica, dispersión de luz o microscopía electrónica de fractura por congelación.

Las realizaciones de la invención son en particular el uso de complejos de polielectrolitos formados a partir de

* Homopolímeros de ácido acrílico y polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio;

* Homopolímeros de ácido acrílico y homopolímeros con unidades de vinilimidazolio;

5 * Homopolímeros de ácido acrílico y copolímeros de monómeros con unidades de vinilimidazolio y lactamas de vinilo, en particular vinilpirrolidona;

* Copolímeros de ácido acrílico con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y polímeros que contienen vinilimidazolio;

* Copolímeros de ácido acrílico con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y homopolímeros con unidades de vinilimidazolio;

10 * Copolímeros de ácido acrílico con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y copolímeros de monómeros con unidades de vinilimidazolio y lactamas de vinilo, especialmente vinilpirrolidona.

En una realización de la invención, las películas de polímero están revestidas con una composición que comprende un complejo de polielectrolitos previamente preparado a partir de polímero aniónico y tensioactivo catiónico. Los polímeros aniónicos adecuados son los mencionados anteriormente. Los polímeros aniónicos preferentes están compuestos de ácido acrílico o ácido metacrílico como los únicos monómeros o como monómeros además de los comonómeros no iónicos, por ejemplo, poliacrilatos, compuestos de ácido acrílico o ácido metacrílico así como ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, átomos de carbono. Los tensioactivos catiónicos adecuados son sustancias no poliméricas que tienen un grupo catiónico o cationizable, en particular un grupo amino protonado o preferentemente un grupo amonio cuaternario, y también un grupo hidrófobo, por ejemplo un grupo alquilo o arilo con al menos 6 átomos de carbono.

Los tensioactivos catiónicos preferentes son tensioactivos que contienen un grupo de amonio cuaternario, por ejemplo, los de la fórmula general



25 en la que R1 a R4 independientemente uno del otro denotan grupos alifáticos, grupos aromáticos, grupos alcoxi, grupos polioxilalquileo, grupos alquilamido, grupos hidroxialquilo, grupos arilo o grupos alcarilo que tienen cada uno de 1 a 22 átomos de carbono, en la que en cada caso al menos uno de los radicales R1 a R4 tiene al menos 8 átomos de carbono y en la que X⁻ representa un anión, por ejemplo un halógeno, acetato, fosfato, nitrato o sulfato de alquilo, preferentemente un cloruro. Además de los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno, los grupos alifáticos también pueden contener enlaces cruzados u otros grupos, como otros grupos amino. Ejemplos de tensioactivos catiónicos adecuados son los cloruros o bromuros de sales de alquildimetilbencilamonio, sales de alquiltrimetilamonio, por ejemplo, cloruro o bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro o bromuro de tetradeciltrimetilamonio, cloruros o bromuros de alquildimetilhidroxietilamonio, cloruros o bromuros de dialquildimetilamonio, sales de alquil piridinio, por ejemplo, cloruro de lauril o cetilpiridinio, alquilamidoetiltrimetilamonio éter sulfato así como compuestos con carácter catiónico como los óxidos de amina, por ejemplo óxidos de alquilmetilamina u óxidos de alquilaminoetildimetilamina. Es particularmente preferente el cloruro de cetiltrimetilamonio.

35 En una realización de la invención, una película de polímero está revestida en al menos un lado con al menos tres capas alternas, en las que cada una de dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito aniónico y la otra de las dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito catiónico y los complejos de polielectrolitos pueden ser formados en las interfaces mutuas adyacentes de al menos tres capas alternas. La combinación del primer al tercer revestimiento de la película de polímero confiere propiedades de barrera al oxígeno.

El revestimiento con al menos tres capas alternas es llevado a cabo preferentemente de modo que

(a1) la película de polímero sea proporcionada en al menos un lado con un primer revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico,

45 (b1) el primer revestimiento sea proporcionado con un segundo revestimiento que contiene al menos una sustancia catiónica seleccionada de tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos, y

(c1) el segundo revestimiento sea proporcionado con un tercer revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico; o que

50 (a2) la película de polímero sea proporcionada en al menos un lado con un primer revestimiento que contiene al menos una sustancia catiónica seleccionada de tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos,

(b2) el primer revestimiento sea proporcionado con un segundo revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico, y

(c2) el segundo revestimiento sea proporcionado con un tercer revestimiento que contiene al menos una sustancia catiónica seleccionada de tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos.

Los componentes de polielectrolitos mencionados anteriormente pueden ser usados como polímeros aniónicos, polímeros catiónicos y tensioactivos catiónicos. Es preferente una estructura tipo sándwich de tres capas, en la que las capas externas contienen cada una al menos un polímero aniónico idéntico o diferente y la capa intermedia contiene al menos un polímero catiónico. Los polímeros aniónicos son en particular copolímeros de olefina/ácido (met)acrílico. Los polímeros catiónicos son en particular polivinilaminas o polivinilformamidas total o parcialmente hidrolizadas.

Para todas las formas de realización son componentes de síntesis polielectrolíticos aniónicos adecuados en particular los polímeros aniónicos que pueden ser preparados a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinylsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinylfosfónico y sales de estos ácidos.

Para todas las formas de realización son componentes de síntesis polielectrolíticos catiónicos adecuados en particular los polímeros catiónicos seleccionados del grupo que consiste en polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio, polímeros que contienen haluros de polidialildimetilamonio, polímeros que contienen unidades de vinilamina, polímeros que contienen unidades de etilenimina, polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilmetacrilamida, o tensioactivos catiónicos, seleccionados del grupo que consiste en compuestos de la fórmula general



en la que R₁ a R₄ independientemente uno del otro son grupos alquilo que tienen cada uno de 1 a 22 átomos de carbono, en la que en cada caso al menos uno de los radicales R₁ a R₄ tiene al menos 8 átomos de carbono y en la que X⁻ es un anión, por ejemplo un halógeno, acetato, fosfato, nitrato o alquil sulfato, preferentemente un cloruro.

Una combinación preferente, en particular para realizaciones con capas alternas, es la combinación de una o más polivinilformamidas hidrolizadas total o parcialmente con uno o más homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico.

Cuando son usados complejos de polielectrolitos de acuerdo con la invención, los sustratos de película adecuados para el empaque son revestidos con una solución o dispersión acuosa de al menos un complejo de polielectrolitos o al menos un componente de síntesis de un complejo de polielectrolitos. Los sustratos adecuados son en particular películas poliméricas. Las soluciones o dispersiones utilizadas para el revestimiento pueden contener otros aditivos o sustancias auxiliares, por ejemplo, espesante para ajustar la reología, humectantes o aglutinantes.

Como películas de polímero de material de soporte son preferentes las películas fabricadas con polipropileno o polietileno orientado, en las que el polietileno puede haber sido producido tanto por el proceso de polimerización de etileno a alta presión como por baja presión. Otras películas de soporte adecuadas son, por ejemplo, películas fabricadas con poliéster, tales como tereftalato de polietileno, películas fabricadas con poliamida, poliestireno y cloruro de polivinilo. En una realización, el material de soporte son películas biodegradables, por ejemplo, fabricadas con copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables y/o ácido poliláctico, por ejemplo, películas Ecoflex® o Ecovio®. Los copoliésteres adecuados son formados por ejemplo, a partir de alcanodiolos, en particular alcanodiolos de C₂ a C₈ tales como por ejemplo 1,4-butanodiol, de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ácidos dicarboxílicos C₂ a C₈ tales como por ejemplo, ácido adípico y de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como por ejemplo, ácido tereftálico.

El espesor de las películas de soporte está generalmente en el intervalo de 10 a 200 µm, para películas fabricadas con poliamida de 30 a 50 µm, para películas fabricadas con tereftalato de polietileno de 10 a 40 µm, para películas fabricadas con cloruro de polivinilo de aproximadamente 100 µm y para películas fabricadas con poliestireno en aproximadamente 30-75 µm.

La aplicación puede ser llevada a cabo, por ejemplo, en máquinas de revestimiento de manera tal que la composición de revestimiento sea aplicada a una película de soporte fabricada con plástico. Si son usados materiales en forma de banda, la dispersión de polímero generalmente es aplicada desde una batea a través de un rodillo de aplicación y es nivelada con un cepillo de aire. Otras formas de aplicación de revestimiento son, por ejemplo, con la ayuda del proceso de huecograbado inverso, con un proceso de pulverización o con un rodillo de caucho o con otros procesos de revestimiento conocidos por los expertos en la técnica.

Además de estos procesos de revestimiento, los procesos de baja y alta presión conocidos por la tecnología de impresión también son adecuados para producir un revestimiento de barrera utilizando un complejo de polielectrolitos. En lugar de diferentes colores en las estaciones de impresión en color, por ejemplo, los diferentes polímeros son aplicados alternativamente por trabajo de impresión. Como procesos de impresión, deben ser mencionados los procesos de impresión flexográfica conocidos por los expertos en la técnica como procesos de alta presión, el proceso de grabado como ejemplos de impresión en huecograbado y la impresión offset como ejemplos de impresión

planográfica. También puede ser usada la impresión digital moderna, la impresión por chorro de tinta, la electrofotografía o la imagen directa.

En una realización, el complejo de polielectrolitos es formado en primer lugar *in situ* sobre el material de empaque usando dos, tres o más composiciones de revestimiento simultáneamente o en una etapa de trabajo inmediatamente posterior mediante un revestimiento en cascada, en el que una de las composiciones de revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico y la otra composición de revestimiento contiene al menos un polímero catiónico. Es preferente que sea aplicada al menos una primera composición de revestimiento, que contiene al menos un polímero catiónico con grupos amina primaria, secundaria o terciaria y luego sea aplicada al menos una segunda composición de revestimiento, que contiene al menos un polímero aniónico con grupos ácidos. Los polímeros catiónicos con grupos amino son, por ejemplo, polímeros con unidades seleccionadas del grupo que consiste en vinilamina, etilenimina, acrilato de dialquilaminoalquilo, metacrilato de dialquilaminoalquilo, acrilamida de dialquilaminoalquilo, metacrilamida de dialquilaminoalquilo y mezclas de los mismos; en particular polivinilaminas, polietileniminas, acrilato de polidimetilaminoetilo, metacrilato de polidimetilaminoetilo, copolímeros de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo y copolímeros de acrilamida y metacrilato de dimetilaminoetilo. Los polímeros aniónicos con grupos ácidos son por ejemplo, polímeros con unidades seleccionadas de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus mezclas, en particular homopolímeros de ácido acrílico y copolímeros de ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Para mejorar la adhesión sobre una película, la película de soporte puede ser sometida previamente a un tratamiento corona. Las cantidades aplicadas a los materiales planos son, por ejemplo, preferentemente 1 a 10 g (polímero, sólido) por m², preferentemente 2 a 7 g/m² para películas, o preferentemente 10 a 30 g/m² para papel o cartón. Después de que los complejos de polielectrolitos hayan sido aplicados a los sustratos planos, el disolvente es evaporado. Para este propósito, el material puede ser guiado a través de un canal de secado, que puede estar equipado con un dispositivo de radiación infrarroja. El material recubierto y seco pasa sobre un rodillo de enfriamiento y finalmente es enrollado. El espesor del revestimiento seco es preferentemente de 0,5 a 50 µm, particularmente preferentemente de 2 a 20 µm.

Los sustratos revestidos con el complejo de polielectrolitos muestran un excelente efecto de barrera contra el oxígeno, especialmente en el caso de pliegues, dobleces y esquinas. Los sustratos revestidos pueden ser usados como envases, preferentemente para alimentos. Los revestimientos tienen muy buenas propiedades mecánicas y muestran por ejemplo buen comportamiento de bloqueo y esencialmente no muestran grietas.

Para obtener propiedades especiales de superficie o de revestimiento de los medios de empaque, por ejemplo, buena capacidad de impresión, incluso mejor comportamiento de sellado y bloqueo, buena resistencia al agua, puede ser ventajoso revestir los sustratos revestidos con capas de cubierta que confieren adicionalmente estas propiedades deseadas. Los sustratos pre-revestidos con complejos de polielectrolitos muestran una buena capacidad de revestimiento. El revestimiento puede ser aplicado nuevamente usando el procedimiento mencionado anteriormente, o puede ser aplicado varias veces en un proceso continuo sin enrollar y desenrollar la película mientras tanto. La capa de barrera de oxígeno está dentro del sistema, por lo tanto, las propiedades de la superficie están determinadas por la capa superior. La capa superior está bien adherida a la capa de barrera grasa. Es particularmente preferente aplicar un revestimiento de protección contra la humedad que garantice la eficacia de la capa de barrera contra el oxígeno incluso a humedades atmosféricas más altas.

40 Ejemplos

Medición del efecto barrera de oxígeno:

La transmisión de oxígeno o la permeabilidad al oxígeno fue determinada sobre revestimientos de películas de polímero a la humedad relativa indicada en cada caso. En primer lugar, es medida la permeabilidad al oxígeno (transmisión), que luego es convertida en un espesor de capa de 1 µm y es especificada como permeabilidad al oxígeno con la unidad cm³ (1 µm)/(m² x d x bar), en la que d es el tiempo en días. La determinación está basada en ASTM-D 3985.

Ejemplo 1: barrera de tres capas

Película A (comparación):

Película de polímero fabricada con tereftalato de polietileno con un espesor de 25 µm.

50 Película B (comparación):

Una película de polímero fabricada con tereftalato de polietileno con un espesor de 25 µm fue revestida con una capa de 10 partes en peso de copolímero de etileno/ácido metacrílico y 90 partes en peso de poli (acrilato de etilo) con un espesor de 13 µm.

Película C (de acuerdo con la invención):

5 Una película de polímero fabricada con tereftalato de polietileno con un espesor de 25 μm fue revestida con una capa de 10 partes en peso de copolímero de etileno/ácido metacrílico y 90 partes en peso de poli (acrilato de etilo) con un espesor de 8 μm . Posteriormente, fue revestida con una segunda capa de polivinilamina (más de 95% de poli (N-Vinilformamida) hidrolizada) con un espesor de 4 μm . Finalmente, fue adicionalmente revestida con otra capa de 10 partes en peso de copolímero de etileno/ácido metacrílico y 90 partes en peso de poli (acrilato de etilo) con un espesor de 8 μm (tercera capa). Los complejos de polielectrolitos son formados en las interfaces entre la primera y segunda así como entre la segunda y la tercera capa. El efecto de barrera al oxígeno fue medido a 0% de humedad atmosférica relativa.

Transmisión de oxígeno de la película A: $70 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{d})$

10 Transmisión de oxígeno de la película B: $90 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{d})$

Transmisión de oxígeno de la película C: $3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{d})$

Permeabilidad al oxígeno de la película C: $60 \text{ cm}^3 (1 \mu\text{m})/(\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{bar})$

Ejemplo 2:

15 Una película de polímero fabricada con oPP (polipropileno orientado) con un espesor de 30 μm fue revestida con una dispersión p/p de un complejo de polielectrolitos de cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) y un copolímero de 80 partes en peso de ácido acrílico, 10 partes en peso de acrilato de hidroxietilo y 10 partes en peso de acrilato de metilo, neutralizado con NaOH. La dispersión p/p del complejo de polielectrolitos fue preparada mezclando el copolímero con el tensioactivo catiónico en agua. CTAC es agregado como agente complejante. La mezcla es agitada hasta que la formación de una emulsión homogénea. Luego es agregado NaOH para estabilizar la emulsión. El espesor de capa de la capa del complejo de polielectrolitos en la película de oPP fue de 3 μm . El efecto de barrera al oxígeno fue medido a una humedad relativa de 50%. Permeabilidad al oxígeno: $62 \text{ cm}^3 (1 \mu\text{m})/(\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{bar})$

20 Ejemplo 3: mediciones de IR. Para verificar la formación de complejos de polielectrolitos en un primer experimento, fueron mezclados ácido poliacrílico (35% en agua) y polivinilamina (6,1% en agua) en una relación de masa de 1:1,7 y fueron agitados. Fue registrado un espectro IR del producto de reacción sólido resultante. En el espectro IR, las absorciones de las vibraciones NH (3300 cm^{-1}) de la polivinilamina han desaparecido y han surgido nuevas absorciones de los iones carboxilato a 1530 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} . Esto indica la formación de un complejo de polielectrolitos.

25 En un segundo experimento, películas de ácido poliacrílico y de polivinilamina fueron aplicadas una encima de otra en aproximadamente la misma relación de masa en una ventana de ZnSe. A partir de la película doble fue registrado un espectro IR en transmisión y fue formado el espectro diferencial de la película doble y la polivinilamina. En el espectro diferencial, las absorciones de los iones carboxilato están presentes a 1530 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} y hay una buena concordancia con el espectro del complejo de polielectrolitos del primer experimento. Esto significa que ha sido formado un complejo de polielectrolitos en la interfaz común de las dos películas de la película doble.

35

REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un complejo de polielectrolitos para conferir a los materiales de empaque fabricados con películas poliméricas una barrera al oxígeno, en el que los componentes de síntesis poliméricos del complejo de polielectrolitos son aplicados en forma polimerizada a la película polimérica y en donde
- 5 al menos una película de polímero está revestida en al menos un lado con una composición que contiene un complejo de polielectrolitos previamente preparado a partir de polímero aniónico y tensioactivo catiónico;
- o en el que una película de polímero está revestida en al menos un lado con al menos tres capas alternas, en donde una de cada dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito aniónico y la otra de dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito catiónico y en las interfaces mutuas adyacentes de las al menos tres capas alternas se pueden formar complejos de polielectrolitos,
- 10 **caracterizado porque** como componente de síntesis de polielectrolitos catiónicos es usado un polímero catiónico, el cual es seleccionado del grupo que consiste en polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio, haluros de polidialildimetilamonio, polímeros que contienen unidades de vinilamina, polímeros que contienen unidades de etilenimina, polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilmetacrilamida; o porque como componente de síntesis de polielectrolito catiónico es usado un tensioactivo catiónico.
- 15
2. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la capa que contiene el complejo de polielectrolitos es proporcionada con una protección contra la humedad.
- 20
3. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la protección contra la humedad está formada mediante el revestimiento con una poliolefina o mediante la coextrusión de una poliolefina con al menos una sustancia seleccionada de complejos de polielectrolitos, componentes de síntesis de polielectrolitos aniónicos y componentes de síntesis de polielectrolitos catiónicos.
- 25
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el revestimiento con el complejo de polielectrolitos tiene lugar de modo que
- (a1) la película de polímero sea dotada, en al menos un lado, de un primer revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico,
- (b1) el primer revestimiento sea dotado de un segundo revestimiento que contiene al menos una sustancia catiónica seleccionada de tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos y
- 30 (c1) el segundo revestimiento sea dotado de un tercer revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico; o de modo que
- (a2) la película de polímero sea dotada, en al menos un lado, de un primer revestimiento que contiene al menos una sustancia catiónica seleccionada de tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos,
- 35 (b2) el primer revestimiento sea dotado de un segundo revestimiento que contiene al menos un polímero aniónico, y
- (c2) el segundo revestimiento sea dotado de un tercer revestimiento que contiene al menos una sustancia catiónica seleccionada de tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos.
- 40
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como componente de síntesis de polielectrolito aniónico es usado un polímero aniónico, que es seleccionado de polímeros que pueden ser preparados a partir de monómeros, seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y sales de estos ácidos.
- 45
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como componente de síntesis de polielectrolitos catiónicos es usado un tensioactivo catiónico, que es seleccionado del grupo que consiste en compuestos de la fórmula general



en la que R1 a R4 independientemente uno del otro son grupos alquilo que tienen cada uno de 1 a 22 átomos de carbono, en donde en cada caso al menos uno de los radicales R1 a R4 tiene al menos 8 átomos de carbono y en donde X⁻ representa un anión.

50

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero catiónico es una polivinilformamida total o parcialmente hidrolizada y el polímero aniónico es un homopolímero o un copolímero de ácido acrílico o de ácido metacrílico.
- 5 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dos composiciones de revestimiento son aplicadas simultáneamente o en una etapa de trabajo directamente en sucesión, en donde una de las composiciones de revestimiento contiene un polímero aniónico y la otra composición de revestimiento contiene un polímero catiónico.
- 10 9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de la película polimérica es seleccionado de tereftalato de polietileno, polipropileno orientado, polietileno y copoliésteres alifático-aromáticos biodegradables.
- 15 10. Película de polímero revestida, en estando al menos un lado de la película de polímero revestido con al menos tres capas alternas, en donde una de cada dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito aniónico y la otra de dos capas adyacentes contiene al menos un componente de síntesis de polielectrolito catiónico y en las interfaces mutuas adyacentes de las al menos tres capas alternas se forman complejos de polielectrolitos, **caracterizada porque** como componente de síntesis de polielectrolitos catiónicos es usado un polímero catiónico, el cual es seleccionado del grupo que consiste en polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio, haluros de polidialildimetilamonio, polímeros que contienen unidades de vinilamina, polímeros que contienen unidades de etilenimina, polímeros que contienen unidades de acrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de metacrilato de dialquilaminoalquilo, polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilacrilamida y polímeros que contienen unidades de dialquilaminoalquilmetacrilamida; o porque como componente de síntesis de polielectrolito catiónico es usado un tensioactivo catiónico.
- 20