

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 890 880**

51 Int. Cl.:

B32B 9/02 (2006.01)

B32B 9/06 (2006.01)

C09D 103/02 (2006.01)

C09D 103/04 (2006.01)

D21H 19/00 (2006.01)

D21H 19/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2016** **PCT/US2016/065369**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017** **WO17100316**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2016** **E 16812901 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **07.08.2024** **EP 3386745**

54 Título: **Recubrimientos de barrera**

30 Prioridad:

09.12.2015 EP 15198571

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
24.01.2025

73 Titular/es:

CARGILL, INCORPORATED (100.00%)
15407 McGinty Road West Mail Stop 24
Wayzata, MN 55391, US

72 Inventor/es:

BRIGHENTI, MERCEDES;
MEINDERS, OLAF;
SIVASLIGIL, DOGAN SAHIN y
THALHOFER, RICHARD

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 890 880 T5

DESCRIPCIÓN

Recubrimientos de barrera

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a recubrimientos de barrera de almidón, a productos de papel recubiertos con los mismos, y a métodos para aplicar los recubrimientos a los productos de papel.

10 Antecedentes de la invención

Los productos de papel basados en celulosa se utilizan frecuentemente como materiales de envasado o en la fabricación de los mismos. Estos pueden utilizarse para el almacenamiento, transporte y/o venta de una variedad de productos, que incluyen productos alimentarios y de bebidas. Los materiales de envasado utilizados para productos alimentarios y de bebidas deben tener ciertas propiedades específicas que pueden no ser esenciales en otras aplicaciones. Por ejemplo, los materiales de envasado no deben contener toxinas que pudieran transferirse a los productos alimentarios o de bebidas con los que se utilizan, puede ser necesario que ayuden a prolongar la vida útil del producto, que sean suficientemente rígidos para evitar daños en el producto, y puede ser necesario que eviten que ciertos gases lleguen a los productos alimentarios y transmitan sabores u olores indeseables. Más recientemente, los fabricantes han deseado poder ofrecer materiales de envasado que sean resistentes a la migración de aceite mineral.

Los aceites minerales proceden del crudo y del carbón. Son indigeribles y, en algunos casos, (hidrocarburos aromáticos de aceite mineral), cancerígenos. Se utilizan en la producción de tintas y en determinados recubrimientos utilizados frecuentemente en productos de papel, incluidos materiales de envasado. Estos se vuelven volátiles (se evaporan) a temperatura ambiente y pueden posteriormente migrar del envase al contenido del envase. Por lo tanto, existe un riesgo de contaminación de aceite mineral cuando se utilizan materiales de envasado impresos para productos alimentarios y de bebidas. Este riesgo aumenta con el uso de materiales de envasado reciclados o parcialmente reciclados, ya que los aceites minerales tienden a acumularse en los productos de papel reciclados. Sin embargo, el riesgo no proviene necesariamente del propio envase principal o secundario para alimentos. Los aceites minerales también pueden migrar desde otros artículos envasados cercanos o simplemente desde el entorno.

Una forma de prevenir, o al menos limitar, la migración de aceites minerales es mediante el uso de una barrera funcional. Se han utilizado bolsas de plástico de polietileno o polipropileno para este fin, pero esto da lugar a envases adicionales indeseables y a costes adicionales. Por lo tanto se han propuesto barreras funcionales que puedan aplicarse directamente en los materiales para envasado de papel en forma de recubrimientos

Por ejemplo, EP2532706A1 (Mayr-Melnhof) describe un procedimiento para producir un material de envasado con recubrimiento, en donde el recubrimiento actúa como una barrera para compuestos hidrófobos tales como aceites minerales. El procedimiento incluye la etapa de "recubrir el interior del sustrato con al menos una capa de una composición acuosa que incluye al menos poli(alcohol vinílico) y un agente de reticulación y con un contenido de sólidos de como máximo un 25 % en peso". Sin embargo, el uso de PVOH es costoso. Más aún, debido a su alta viscosidad, la sustancia seca potencial de las composiciones de recubrimiento basadas en el mismo será limitada (aumentando de este modo el tiempo y la energía necesarios para el secado).

EP2714990A1 (BASF) se refiere a capas de barrera para papel o cartón reciclado con contaminación de aceite mineral, produciéndose la capa mediante la aplicación de una dispersión polimérica acuosa que comprende al menos un copolímero obtenible mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros principales seleccionados de C1-C4 alquil (met)acrilatos, uno o más monómeros de ácido, acrilonitrilo y otros monómeros. Sin embargo, estos copolímeros son relativamente caros y pueden ser pegajosos, que requieran la adición de pigmento adicional.

EP2773707A1 (Billerud) se refiere a una composición de recubrimiento de barrera de gases que puede aplicarse en cortina que comprende un polisacárido y un tensioactivo, en donde el tensioactivo es un alcohol etoxilado no iónico soluble en agua, caracterizado porque el contenido de sólidos de la composición es de 4-15 % y el tensioactivo tiene la fórmula $RO(CH_2CH_2O)XH$, en donde: R=iso-C13H27 y X es 8 o superior; o R=iso-C10 y X es 5, 6, 7, 8 o 11. Sin embargo, las limitaciones en el contenido de sólidos de la composición pueden ser costosas y requerir un tiempo y energía significativos para secar el recubrimiento.

WO2014/193779 describe también composiciones basadas en almidones que son adecuadas como adhesivos. Los adhesivos basados en almidón típicos se componen de uno o más almidones (que pueden ser nativos y/o modificados) y agua, junto con aditivos tales como bórax y sosa cáustica. El bórax es una sal de ácido bórico. Se utiliza para aumentar la viscosidad del adhesivo y proporcionarle la estructura requerida. Aumenta la adherencia en húmedo del adhesivo y mejora sus propiedades de formación de película y retención de agua. Por estos motivos se ha considerado desde hace mucho tiempo un componente esencial de adhesivos basados en almidón. Sin embargo, desde 2008, varios compuestos basados en boro, incluido el ácido bórico, se han clasificado como tóxicos para la reproducción. En junio de 2010, estos compuestos se incluyeron en la lista de candidatos a Substances of Very High Concern (Sustancias Extremadamente Preocupantes - SVHC). La lista de candidatos a SVHC forma parte del Reglamento de Registration, Evaluation,

Authorization and Restriction of Chemicals (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos - REACH) de la UE. En virtud de dicho reglamento, debe comunicarse la presencia de compuestos clasificados como SVHC en composiciones a niveles de 0,1 % en peso o superiores (p. ej., mediante el uso de Fichas de Datos de Seguridad de Materiales). Además, existe el riesgo de que el uso de estos compuestos en determinadas aplicaciones (tales como para la preparación de adhesivos) pueda requerir en breve una autorización especial.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento simple y económica que pueda aplicarse mediante el uso de técnicas existentes y en una sustancia relativamente muy seca, para producir materiales de envasado que tengan una funcionalidad de recubrimiento de barrera de gases eficaz. Existe, además, una necesidad evidente de desarrollar recubrimientos que estén exentos de bórax, especialmente cuando estos recubrimientos están previstos para su uso con materiales de envasado de alimentos. La presente invención proporciona dichos recubrimientos.

Resumen de la invención

El objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-7 adjuntas. Las realizaciones descritas en la presente memoria que no están cubiertas por las reivindicaciones sirven simplemente para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

Según un primer aspecto de la presente descripción, se proporciona una composición de recubrimiento de barrera que comprende un material de almidón, caracterizada porque: el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado de 28.000 a 300.000 Dalton y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de papel que comprende al menos una capa de recubrimiento de barrera, comprendiendo dicha capa de recubrimiento de barrera un material de almidón y un polímero sintético, caracterizado porque: la capa de recubrimiento de barrera tiene un peso de recubrimiento promedio de 5 a 15 g/m²; el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado de 28.000 a 300.000 Dalton y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C, y el polímero sintético (B2) se selecciona del grupo que consiste en: poli(alcohol vinílico), poliamina, poli(acrilatos), poli(acrilamidas), poliamidas, y mezclas de los mismos, en donde el material de almidón y el polímero sintético están presentes en la capa de recubrimiento de barrera en una relación de peso seco de 1:10 a 2:1.

Según un aspecto adicional de la presente descripción, se proporciona un proceso para la producción de un producto de papel que comprende al menos una capa de recubrimiento de barrera, que comprende recubrir un sustrato basado en celulosa con la composición de recubrimiento de barrera anterior.

Según otro aspecto adicional de la presente descripción, se proporciona el uso de la composición de recubrimiento de barrera anterior para evitar la migración de aceites minerales a través de sustratos basados en celulosa.

Descripción

Por lo tanto, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento de barrera que comprende un material de almidón, caracterizada porque el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado de 28.000 a 300.000 Dalton y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C.

El material de almidón tendrá un peso molecular promedio ponderado, determinado según el Procedimiento 3, de 28.000 a 300.000 Dalton. Preferiblemente, dicho peso molecular promedio ponderado está entre 28.000 y 300.000 Dalton, más preferiblemente de 100.000 a 300.000 Dalton; y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C, preferiblemente, de 25 a 100 °C, más preferiblemente, de 50 a 80 °C, más preferiblemente, de 60 a 70 °C. La temperatura de transición vítrea de un material amorfo es la temperatura a la cual pasa de forma reversible de un material duro, vítreo (y relativamente quebradizo) a uno fundido, blando y de consistencia gomosa. La temperatura de transición vítrea del material de almidón utilizado según la presente invención se mide tal cual (es decir, con un contenido de humedad en equilibrio del 10-15 %), según el Método 1.

En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento de barrera que comprende un material de almidón, caracterizada porque el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado entre 28.000 y 300.000, más preferiblemente, entre 33.000 y 200.000, y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C, preferiblemente, de 25 a 100 °C, más preferiblemente, de 50 a 80 °C, más preferiblemente, de 60 a 70 °C. Preferiblemente, la composición de esta realización está exenta de compuestos que contienen boro.

Preferiblemente, el pH de la composición según la invención es al menos 2,0, más preferiblemente, al menos 2,3, con máxima preferencia, al menos 2,6. Preferiblemente, dicho pH es como máximo 10,5, más preferiblemente, como máximo 10,0, con máxima preferencia, como máximo 9,5. Preferiblemente, dicho pH está entre 2,0 y 10,5, más preferiblemente, entre 2,3 y 10,0, con máxima preferencia, entre 2,6 y 9,5.

En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento de barrera que comprende un material de almidón, caracterizada porque el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado entre 28.000 y 300.000, más preferiblemente, entre 33.000 y 200.000, y una temperatura de transición

vítrea (Tg) no superior a 120 °C, preferiblemente, de 25 a 100 °C, más preferiblemente, de 50 a 80 °C, más preferiblemente, de 60 a 70 °C. Preferiblemente, la composición de esta realización está exenta de compuestos que contienen boro. Preferiblemente, el pH de la composición de esta realización está entre 2,0 y 10,5, más preferiblemente, entre 2,3 y 10,0, con máxima preferencia, entre 2,6 y 9,5.

Composiciones de recubrimiento de barrera

Como se utiliza en la presente memoria, el término “composición de recubrimiento de barrera” se refiere a una composición, en forma seca o líquida, destinada a su uso en el recubrimiento de un sustrato, de forma típica, un sustrato basado en celulosa, y que, en uso, tiene alguna forma de funcionalidad de barrera. Una vez aplicada en el sustrato, la composición de recubrimiento se denominará “capa de recubrimiento de barrera”.

Una composición de recubrimiento con funcionalidad de barrera será capaz de evitar que determinadas sustancias (p. ej., humedad, grasa, aceites, oxígeno) penetren a través del sustrato recubierto. La composición de recubrimiento de la presente memoria (y la capa de recubrimiento de barrera correspondiente) serán capaces, preferiblemente, de evitar, o al menos limitar, la migración de aceite mineral a través del sustrato recubierto. También se ha encontrado de forma sorprendente que proporcionan una buena resistencia a la grasa.

Material de almidón: el material de almidón utilizado según la presente invención puede ser cualquier almidón, derivado de almidón o mezcla de los mismos. Los derivados de almidón incluyen, por ejemplo, almidones modificados químicamente, modificados térmicamente y modificados enzimáticamente, tales como almidones diluidos, esterificados, eterificados (por ejemplo, hidroxipropilados) o acetilados. También incluyen moléculas de almidón despolimerizado, tales como dextrinas, maltodextrinas y pirodextrinas, y almidones reticulados. El material de almidón puede proceder de cualquier fuente que incluya, por ejemplo, maíz ceroso o dentado, trigo, tapioca, patata o patata cerosa, arroz, cebada o guisante. De forma ventajosa, el material de almidón se seleccionará de un thermally modified starch (almidón modificado térmicamente - TMS), una dextrina, un almidón ceroso y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el material de almidón puede consistir simplemente en una dextrina o un TMS, o puede ser una mezcla de TMS y almidón ceroso o de dextrina y almidón ceroso. Si se utiliza esta mezcla, el TMS o dextrina y el almidón ceroso estarán presentes preferiblemente en una relación de peso seco de 50:50 a 20:1, preferiblemente, de 70:30 a 95:5, más preferiblemente, de 3:1 a 90:5. Con máxima preferencia, el material de almidón utilizado según la invención es una dextrina que tiene el peso molecular promedio ponderado y la temperatura de transición vítrea especificados anteriormente. Las composiciones de la presente descripción comprenderán, preferiblemente, al menos 10 %, más preferiblemente, 10-90 %, más preferiblemente, 25-80 % del material de almidón en peso, respecto al peso seco total.

La composición de la presente descripción tendrá preferiblemente un contenido de sólidos de al menos 10 % en peso, más preferiblemente, al menos 15 % en peso, con máxima preferencia, al menos 20 % en peso. Preferiblemente, dicho contenido de sólidos es como máximo 75 % en peso, más preferiblemente, como máximo 65 % en peso, con máxima preferencia, como máximo 60 % en peso. Dicho contenido de sólidos está preferiblemente entre el 10 % en peso y 70 % en peso, más preferiblemente, entre 15 % en peso y 60 % en peso, con máxima preferencia, entre 15 y 55 % en peso.

La composición de la descripción o, de hecho, la capa de recubrimiento de barrera producida con la misma, puede comprender además uno o más pigmentos.

Pigmento: Ejemplos de pigmentos adecuados para su uso en la presente invención incluyen arcillas tales como arcillas estructuradas y calcinadas, silicatos de aluminio hidratados (tales como arcilla caolín), bentonita, carbonato cálcico natural y sintético, sulfato de calcio (yeso), sílices, sílices precipitadas, dióxido de titanio, alúmina, trihidrato de aluminio, pigmentos plásticos (poliestireno), blanco satén, talco, sulfato de bario, óxido de zinc y mezclas de dos o más de los mismos. Un experto en la técnica seleccionará fácilmente el pigmento adecuado dependiendo del tipo de composición de recubrimiento que se produzca.

Los pigmentos se incluyen de forma típica en las composiciones de recubrimiento en cantidades mucho mayores que cualquier otro ingrediente individual (de modo que, por ejemplo, el contenido de almidón se expresaría como “por 100 partes de pigmento”). Sin embargo, de forma sorprendente se ha encontrado que las composiciones de recubrimiento de barrera de la presente descripción no necesitan incluir ningún pigmento. Por lo tanto, las composiciones de la presente descripción pueden incluir a partir de 0 % de pigmento en peso. Preferiblemente, si se utiliza pigmento, la composición comprenderá hasta 50 % de pigmento en peso, respecto al peso seco total. Más preferiblemente, la misma comprenderá 10-30 %, más preferiblemente, 10-20 % de pigmento en peso. La composición comprenderá preferiblemente el material de almidón y el pigmento en una relación de peso seco de 1:1 a 5:1.

Ingredientes adicionales: La composición de recubrimiento de barrera de la presente descripción o, de hecho, la capa de recubrimiento de barrera producida con la misma, pueden comprender también uno o más aditivos. Ejemplos de posibles aditivos, si se utilizan, pueden incluir: espesantes (tales como éteres de celulosa, alginatos, gomas tales como goma xantana, almidones nativos o modificados, y polímeros sintéticos), aglutinantes sintéticos [tales como estireno butadieno, estireno acrilato, látex basado en polímero vinílico, y poli(alcohol vinílico)], tensioactivos (tales como tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos fluorados), endurecedores (tales como compuestos halógenos activos, compuestos de vinilsulfona y compuestos epoxi),

agentes dispersantes (tales como poliacrilatos, polifosfatos y policarboxilatos), mejoradores de fluidez, lubricantes (tales como calcio, amonio y estearato de zinc, cera o emulsiones de cera, dímero de alquil ceteno, y glicoles), antiespumantes (tales como alcohol octílico y antiespumantes basados en silicona), agentes de liberación, agentes espumantes, penetrantes, abrillantadores ópticos (tales como blanqueadores fluorescentes), conservantes (tales como compuestos de benzisotiazolona y isotiazolona), biocidas (tales como metaborato, tiocianato y benzoato de sodio), inhibidores de amarillamiento (tales como hidroximetilsulfonato de sodio y p-toluenosulfonato de sodio), absorbentes ultravioleta (tales como compuestos de benzotriazol que tienen un grupo hidroxí-dialquilfenilo en la posición 2), antioxidantes (tales como compuestos de fenol con impedimento estérico), insolubilizantes, agentes antiestáticos, reguladores del pH (tales como hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico), agentes resistentes al agua (tales como resina de cetona, látex aniónico y glioxal), plastificantes, agentes de resistencia en húmedo y/o seco (tales como resinas basadas en glioxal, polietilenos oxidados, resinas de melamina, urea formaldehído), agentes de reticulación (tales como glioxal, gluteraldehídos, y carbonatos de amonio y zirconio), aditivos de retención de tinta con brillo, aditivos de resistencia a la grasa y aceite, auxiliares de nivelación y equilibrio (tales como emulsiones de polietileno, y alcohol/óxido de etileno), y mezclas de dos o más de los mismos. La cantidad de cada uno de los mismos compuestos que se añadirán, se determinará en su caso según la práctica estándar y las propiedades deseadas de la composición de recubrimiento particular que se produce. Preferiblemente, la composición de recubrimiento de barrera comprenderá un plastificante.

En una realización preferida, la composición de recubrimiento de barrera de la presente descripción o, de hecho, la capa de recubrimiento de barrera producida con la misma, comprende un aglutinante sintético. Preferiblemente, dicho aglutinante está presente en una cantidad de al menos 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos 5 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos 10 % en peso (rps). Preferiblemente, dicha cantidad es como máximo 95 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo 50 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo 20 % en peso (rps). Preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina, poliacrilatos, poliacrilamidas, poliamidas, estireno butadieno, estireno acrilato, látex, látex basado en polímero vinílico, y poli(alcohol vinílico). Más preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina y poli(alcohol vinílico). Con máxima preferencia, dicho aglutinante es poli(alcohol vinílico).

En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento de barrera que comprende un material de almidón y un aglutinante sintético, caracterizada porque el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado entre 28.000 y 300.000, más preferiblemente, entre 33.000 y 200.000, con máxima preferencia, y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C, preferiblemente, de 25 a 100 °C, más preferiblemente, de 50 a 80 °C, más preferiblemente, de 60 a 70 °C. Preferiblemente, la composición de esta realización está exenta de compuestos que contienen boro. Preferiblemente, el pH de la composición de esta realización está entre 2,0 y 10,5, más preferiblemente, entre 2,3 y 10,0, con máxima preferencia, entre 2,6 y 9,5. Preferiblemente, dicho aglutinante está presente en una cantidad de al menos 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos 5 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos 10 % en peso (rps). Preferiblemente, dicha cantidad es como máximo 95 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo 50 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo 20 % en peso (rps). Preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina, poliacrilatos, poliacrilamidas, poliamidas, estireno butadieno, estireno acrilato, látex, látex basado en polímero vinílico, y poli(alcohol vinílico). Más preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina y poli(alcohol vinílico). Con máxima preferencia, dicho aglutinante es poli(alcohol vinílico).

Plastificante: El término “plastificante”, como se usa en la presente descripción, se referirá a cualquier compuesto o composición capaz de transmitir plasticidad a la composición de la invención, y flexibilidad a la capa de recubrimiento de barrera en uso.

De forma ventajosa el plastificante será soluble en agua y, de forma más ventajosa, soluble en agua fría. Se seleccionará, preferiblemente, del grupo que consiste en carbohidratos, polioles, polímeros y/o oligómeros sintéticos y mezclas de dos o más de los mismos.

Los carbohidratos adecuados para su uso como plastificantes tendrán, preferiblemente, un DE de 10 a 100, más preferiblemente, de 30 a 100, más preferiblemente, de 40 a 90. De forma ventajosa, se seleccionarán de maltodextrina, mono, di, tri o tetrasacáridos, mezclas de los mismos y/o jarabes de los mismos. Por ejemplo, el plastificante puede ser un monosacárido, tal como glucosa, un jarabe de glucosa, un azúcar (tal como sacarosa), dextrosa o un hidrolizado de almidón. Preferiblemente, comprenderá o consistirá en glucosa (p. ej., monohidrato de glucosa) o en un jarabe de glucosa.

Un poliol es un alcohol que contiene múltiples grupos hidroxilo. Ejemplos de polioles adecuados para usar como un plastificante incluyen glicol, glicerol, sorbitol, maltitol, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el plastificante comprenderá o consistirá en glicerol (en el caso de composiciones aglutinantes líquidas) o sorbitol (en el caso de composiciones aglutinantes secas), por ejemplo, sorbitol anhidro.

Los ejemplos de plastificantes adecuados incluyen, por ejemplo, una mezcla de sorbitol y glucosa (o un jarabe de glucosa), una mezcla de sorbitol y dextrosa, una mezcla de sorbitol, dextrosa y glucosa (o un jarabe de glucosa), – utilizados todos preferiblemente en composiciones aglutinantes secas, o una mezcla de glicerol y glucosa (o un jarabe de glucosa)– para composiciones aglutinantes acuosas.

Polímeros y/o oligómeros sintéticos adecuados para su uso como plastificante pueden incluir, por ejemplo, poliéteres y poliésteres. Preferiblemente, el plastificante comprenderá o consistirá en polietilenglicol (PEG).

5 Preferiblemente, los plastificantes de la presente invención se seleccionarán de glicerol, sorbitol y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el plastificante consistirá en glicerol. Por lo tanto, una posible composición de la invención podría comprender, únicamente como ejemplo, dextrina, glicerol y glucosa.

10 Preferiblemente, los plastificantes se utilizan en una cantidad de al menos 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos 3 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos 5 % en peso (rps). Preferiblemente, dicha cantidad es como máximo 60 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo 40 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo 25 % en peso (rps). Preferiblemente, dicho plastificante se selecciona del grupo que consiste en maltodextrina, mono, di, tri o tetrasacáridos, mezclas de los mismos y/o jarabes de los mismos; monosacáridos tales como glucosa, un jarabe de glucosa, un azúcar (tal como sacarosa), dextrosa o un hidrolizado de almidón; polioles tales como glicol, glicerol, sorbitol, maltitol, y mezclas de los mismos; y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el plastificante es un poliol, con máxima preferencia, un poliol seleccionado del grupo que consiste en glicol, glicerol, sorbitol, maltitol y mezclas de los mismos.

20 En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento de barrera que comprende un material de almidón, un plastificante y, preferiblemente, un aglutinante sintético, caracterizada porque el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado entre 28.000 y 300.000, más preferiblemente, entre 33.000 y 200.000, y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C, preferiblemente, de 25 a 100 °C, más preferiblemente, de 50 a 80 °C, más preferiblemente, de 60 a 70 °C. Preferiblemente, la composición de esta realización está exenta de compuestos que contienen boro. Preferiblemente, el pH de la composición de esta realización está entre 2,0 y 10,5, más preferiblemente, entre 2,3 y 10,0, con máxima preferencia, entre 2,6 y 9,5. Cuando se utiliza, dicho aglutinante está presente, preferiblemente, en una cantidad de al menos el 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos el 5 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos el 10 % en peso (rps). Preferiblemente, la cantidad de dicho aglutinante es como máximo el 95 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo el 50 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo el 20 % en peso (rps). Preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina, poliacrilatos, poliacrilamidas, poliamidas, estireno butadieno, estireno acrilato, látex, látex basado en polímero vinílico, y poli(alcohol vinílico). Más preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina y poli(alcohol vinílico). Con máxima preferencia, dicho aglutinante es poli(alcohol vinílico). Preferiblemente, el plastificante se utiliza en una cantidad de al menos 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos 3 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos 5 % en peso (rps). Preferiblemente, la cantidad de dicho plastificante es como máximo 60 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo 40 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo 25 % en peso (rps). Preferiblemente, dicho plastificante se selecciona del grupo que consiste en maltodextrina, mono, di, tri o tetrasacáridos, mezclas de los mismos y/o jarabes de los mismos; monosacáridos tales como glucosa, un jarabe de glucosa, un azúcar (tal como sacarosa), dextrosa o un hidrolizado de almidón; polioles tales como glicol, glicerol, sorbitol, maltitol, y mezclas de los mismos; y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el plastificante es un poliol, con máxima preferencia, un poliol seleccionado del grupo que consiste en glicol, glicerol, sorbitol, maltitol y mezclas de los mismos.

45 Las composiciones de recubrimiento de barrera de la presente descripción comprenderán, preferiblemente, de 15 a 75 % de sólidos secos en peso, más preferiblemente, 20-60 %, más preferiblemente, 25-40 % en peso. De hecho, es una ventaja de la presente descripción que la composición de recubrimiento de barrera pueda comprender más de 25 % de sólidos secos en peso. Esto es significativamente mayor que las composiciones comparables en la técnica y permitirá a los fabricantes acelerar la producción y reducir costes al limitar la cantidad de tiempo y energía requeridos para secar el recubrimiento una vez aplicado en su sustrato.

50 Según otra ventaja de esta descripción, las presentes composiciones de recubrimiento de barrera pueden utilizarse para sustituir, total o parcialmente, el uso de composiciones de barrera basadas en polímeros sintéticos tales como poliamina, poli(alcohol vinílico), poliacrilatos, poliacrilamidas y poliamidas (denominadas en la presente memoria "composiciones de barrera sintéticas"). Por lo tanto, las composiciones de recubrimiento de barrera de la descripción pueden utilizarse para sustituir 10 % o más, preferiblemente, 20 % o más, preferiblemente, 30 % o más, preferiblemente, 40 % o más, preferiblemente, 50 % o más, preferiblemente, 60 % o más, preferiblemente, 70 % o más de una composición de barrera sintética en peso, respecto al peso seco. Sin embargo, esto significa también que las composiciones de recubrimiento de barrera (y las capas de recubrimiento de barrera) de la presente descripción pueden comprender uno o más polímeros sintéticos (denominados también anteriormente en la memoria aglutinantes sintéticos) tales como poliamina y/o poli(alcohol vinílico). Si se incluyen, el polímero sintético y el material de almidón se incluirán, preferiblemente, en una relación de peso seco de 1:10 a 10:1, a 1:2 a 2:1.

60 Productos de papel

65 Las composiciones de recubrimiento de barrera de la presente descripción se utilizan para recubrir un sustrato en una capa sustancialmente continua (denominada en la presente descripción "capa de recubrimiento de barrera"). El sustrato será un sustrato basado en celulosa tal como papel o cartón. Por lo tanto, la presente invención proporciona un producto recubierto que comprende un sustrato y una capa aplicada en dicho sustrato, comprendiendo dicha capa un material de almidón que

tiene un peso molecular promedio ponderado de 28.000 a 300.000 Dalton y una temperatura de transición vítrea (T_g) no superior a 120 °C. Los valores preferidos mostrados anteriormente para el peso molecular promedio ponderado y para la temperatura de transición vítrea son igualmente aplicables para el producto recubierto de la invención y no se repetirán en la presente memoria. Además, dicha capa comprende preferiblemente un plastificante y/o, según la presente invención, un aglutinante sintético. Preferiblemente, el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado de entre 28.000 y 300.000, con máxima preferencia, entre 33.000 y 200.000, y una temperatura de transición vítrea (T_g) no superior a 120 °C, preferiblemente, de 25 a 100 °C, más preferiblemente, de 50 a 80 °C, más preferiblemente, de 60 a 70 °C. Preferiblemente, la capa está exenta de compuestos que contienen boro. Dicho aglutinante está presente, preferiblemente, en una cantidad de al menos el 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos el 5 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos el 10 % en peso (rps). Preferiblemente, la cantidad de dicho aglutinante es como máximo el 95 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo el 50 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo el 20 % en peso (rps). Dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina, poliácridatos, poliácridamidas, poliamidas y poli(alcohol vinílico). Más preferiblemente, dicho aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliamina y poli(alcohol vinílico). Con máxima preferencia, dicho aglutinante es poli(alcohol vinílico). Cuando se utiliza, dicho plastificante está presente preferiblemente en una cantidad de al menos 1 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, al menos 3 % en peso (rps), con máxima preferencia, al menos 5 % en peso (rps). Preferiblemente, la cantidad de dicho plastificante es como máximo 60 % en peso (respecto al peso seco), más preferiblemente, como máximo 40 % en peso (rps), con máxima preferencia, como máximo 25 % en peso (rps). Preferiblemente, dicho plastificante se selecciona del grupo que consiste en maltodextrina, mono, di, tri o tetrasacáridos, mezclas de los mismos y/o jarabes de los mismos; monosacáridos tales como glucosa, un jarabe de glucosa, un azúcar (tal como sacarosa), dextrosa o un hidrolizado de almidón; polioles tales como glicol, glicerol, sorbitol, maltitol, y mezclas de los mismos; y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el plastificante es un poliol, con máxima preferencia, un poliol seleccionado del grupo que consiste en glicol, glicerol, sorbitol, maltitol y mezclas de los mismos. Dicho sustrato es papel o cartón, con máxima preferencia, papel (en cuyo caso el producto recubierto se denomina también producto de papel).

La densidad promedio (o “peso de recubrimiento”) de dicha capa es de 5-15 g/m², más preferiblemente, de 7-15 g/m² o 7-13 g/m².

Preferiblemente, dicha capa tiene una permeabilidad a hexano (medida según el Método 2) no superior a 100 g/m²d, más preferiblemente, no superior a 50 g/m²d, más preferiblemente, no superior a 20 g/m²d. Preferiblemente, dicha permeabilidad a hexano es lo más baja posible; sin embargo, por motivos prácticos es preferiblemente al menos 0,1 g/m²d, más preferiblemente, al menos 0,5 g/m²d, aún más preferiblemente, al menos 1,0 g/m²d, con máxima preferencia, al menos 3,0 g/m²d.

Preferiblemente, dicha capa tiene una resistencia a la grasa de al menos 1, más preferiblemente, de al menos 3, más preferiblemente, de al menos 5. Preferiblemente, dicha resistencia a la grasa lo más alta posible, sin embargo, por motivos prácticos, es preferiblemente como máximo 30, más preferiblemente, como máximo 20, con máxima preferencia, como máximo 15.

Preferiblemente, dicha capa tiene una permeabilidad a hexano no superior a 50 g/m²d y una resistencia a la grasa de al menos 1, más preferiblemente, de al menos 3, más preferiblemente, de al menos 5. Preferiblemente, dicha capa tiene una permeabilidad a hexano no superior a 20 g/m²d y una resistencia a la grasa de al menos 1, más preferiblemente, de al menos 3, más preferiblemente, de al menos 5.

En una realización preferida, la densidad promedio de dicha capa es de 5 a 15 g/m², la permeabilidad a hexano de dicha capa es entre 0,1 y 100 g/m²d y la resistencia a la grasa es entre 1 y 30. Los intervalos preferidos de la densidad promedio, permeabilidad a hexano y resistencia a la grasa se mencionaron anteriormente e igualmente también son aplicables a esta realización.

La presente invención también proporciona un producto de papel que comprende al menos una capa de recubrimiento de barrera según la invención.

La presente invención también proporciona un producto de papel que comprende al menos una capa de recubrimiento de barrera, comprendiendo dicha capa de recubrimiento de barrera un material de almidón y un pigmento, caracterizado porque la capa de recubrimiento de barrera tiene un espesor promedio de al menos 3 µm y una densidad promedio de 5 a 20 g/m².

Producto de papel: el producto de papel de la presente invención puede ser cualquier tipo de producto basado en papel o cartón producido, preferiblemente a partir de un sustrato basado en celulosa. El sustrato será, preferiblemente, un material de tipo lámina producido, por ejemplo, a partir de fibras basado en madera virgen, fibras recicladas o mezclas de las mismas. Puede ser de cualquier grado, espesor, peso y calidad y comprenderá al menos una capa de recubrimiento según la presente descripción en al menos un lado. Esa capa puede ser un recubrimiento previo, un recubrimiento intermedio o un recubrimiento superior. La capa o capas adicionales, si se utilizan, pueden ser según la invención o pueden producirse a partir de composiciones de barrera sintética. Por lo tanto, por ejemplo, el producto de papel puede comprender un recubrimiento previo según la invención y un recubrimiento superior producido a partir de una composición de barrera sintética. De forma alternativa, puede comprender una capa de recubrimiento previo de barrera sintética y una

capa de recubrimiento superior según la invención. De forma alternativa, puede comprender al menos dos capas según la invención. Preferiblemente, el producto de papel incluirá al menos una capa de recubrimiento previo.

5 El producto de papel se utilizará preferiblemente como un material de envasado, más preferiblemente, como un material de envasado para composiciones alimenticias y/o de bebidas. Puede utilizarse como material de envasado principal o secundario, y solo para fines ilustrativos, para la producción de cajas, bandejas, tapas, cajas de cartón o cualquier otra forma de material de envasado.

10 De forma ventajosa, los productos de papel de la presente invención serán al menos parcialmente impermeables a la migración de aceite mineral. Preferiblemente, tendrán una permeabilidad a hexano (medida según el Procedimiento 2) no superior a 100 g/m²d, más preferiblemente, no superior a 50 g/m²d, más preferiblemente, no superior a 20 g/m²d. Por lo tanto, la presente descripción también proporciona el uso de una composición de recubrimiento de barrera según se define en la presente memoria para evitar la migración de aceites minerales a través de sustratos basados en celulosa.

15 **Capa de recubrimiento de barrera:** la capa de recubrimiento de barrera comprende al menos un material de almidón y un pigmento, junto con uno o más ingredientes opcionales adicionales, todo según se ha definido anteriormente en relación con la composición de recubrimiento de barrera. Preferiblemente, tendrá una densidad promedio (o “peso de recubrimiento”) de al menos 1 g/m², más preferiblemente, de al menos 3 g/m², aún más preferiblemente, de al menos 5 g/m², con máxima preferencia, de al menos 7 g/m². Preferiblemente, la densidad promedio de dicha capa es como máximo 50 g/m², más preferiblemente, como máximo 40 g/m², aún más preferiblemente, como máximo 30 g/m², incluso aún más preferiblemente, como máximo 20 g/m², con máxima preferencia, como máximo 15 g/m². Preferiblemente, la densidad promedio de dicha capa es de 5 a 20 g/m², más preferiblemente, de 5-15 g/m², más preferiblemente, de 7-15 g/m² o 7-13 g/m². Preferiblemente, tendrá un espesor promedio de al menos 3 µm.

25 Proceso

Además de las composiciones de recubrimiento de barrera y los productos de papel recubiertos con las mismas, la presente descripción proporciona un proceso para la producción de tales productos de papel, que comprende recubrir un sustrato basado en celulosa con una composición de recubrimiento de barrera como se ha definido anteriormente.

30 La composición de recubrimiento de barrera se aplicará, preferiblemente, en forma de una composición acuosa. Por lo tanto, preferiblemente, se preparará dispersando el material de almidón, el pigmento y cualquier ingrediente opcional adicional en agua. Estos ingredientes secos pueden añadirse en cualquier orden o de forma simultánea. Si es necesario, la composición puede calentarse para asegurar la solubilización adecuada de los ingredientes. Puede añadirse más agua a la composición acuosa así preparada para lograr el contenido sólido seco deseado de la composición de recubrimiento de barrera final.

35 La composición de recubrimiento de barrera puede aplicarse entonces en el sustrato utilizando cualquier método conocido en la técnica. Estos incluyen, por ejemplo, recubrimiento con cuchilla de aire, recubrimiento por varilla, recubrimiento por barra, recubrimiento por barra de alambre, recubrimiento por rociado, recubrimiento con cepillo, recubrimiento por moldeo, 40 recubrimiento por cuchilla flexible, recubrimiento por grabado, recubrimiento con aplicador por chorro, recubrimiento de permanencia corta, recubrimiento por tolva deslizante, recubrimiento de cortina, recubrimiento flexográfico, recubrimiento por prensa de encolado, recubrimiento por rodillo inverso y recubrimiento por rodillo de transferencia (recubrimiento por rodillo de encolado dosificado o recubrimiento por rodillo de puerta). Preferiblemente, la composición de recubrimiento de barrera de la presente invención se aplicará a su sustrato mediante recubrimiento de cortina. Así, la presente invención 45 proporciona preferiblemente una composición de recubrimiento de barrera, como se ha definido anteriormente, adecuada para el recubrimiento de cortina de un sustrato basado en celulosa.

El recubrimiento puede hacerse en la máquina de conformación de láminas o en una máquina de recubrimiento separada. Después de aplicar la composición de recubrimiento, se eliminará, preferiblemente, cualquier exceso. A continuación, el 50 papel puede secarse y, opcionalmente, calandrarse para mejorar la uniformidad y el brillo superficiales y reducir el volumen.

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

55 Método de preparación de la composición de recubrimiento (orden y equipo utilizado)

PVOH—El PVOH se disolvió en agua (cocción de 20 minutos a 96 °C en lote bajo agitación) hasta un 20 % de sustancia seca en peso. La solución se enfrió a temperatura ambiente antes de determinar su sustancia seca.

60 Pigmento: se dispersó arcilla (Capim RG) en agua con un disolvente piloto antes de determinar su sustancia seca.

Almidón - las muestras de almidón (muestras de C*Film, de Cargill) se sometieron a cocción con un dispositivo de cocción de chorro piloto (5 min. a 130 °C) a la sustancia seca más alta posible. El almidón cocido se enfrió a 65 temperatura ambiente antes de determinar su sustancia seca.

Composición - Los componentes se mezclaron entre sí en un recipiente agitado. Las cantidades se calcularon según las recetas proporcionadas en la tabla.

La secuencia fue: Pasta de almidón->solución de PVOH->Plastificante (sorbitol comercializado como Sorbidex, por Cargill)->Pigmento.

Seguidamente se determinó el contenido de sustancia seca de la composición. En caso necesario, la composición se diluyó con agua para ajustar la viscosidad, y se repitió el contenido de sustancia seca.

Para la desgasificación, la composición se almacenó durante un día removiendo suavemente.

Parámetros de recubrimiento: se utilizaron láminas de cartón estándar de caja de plegado de fibras recicladas como sustrato para los recubrimientos de barrera. Las láminas se recubrieron con los recubrimientos de muestra en el lado no recubierto previamente. El recubrimiento se realizó en una sola etapa de recubrimiento con un dispositivo de recubrimiento de cortina de laboratorio. Los parámetros del dispositivo, es decir, la velocidad de la lámina de papel y el volumen de flujo se ajustaron según el peso de recubrimiento deseado y la estabilidad de la cortina, del siguiente modo:

	Color de recubrimiento			Dispositivo de recubrimiento de cortina de laboratorio
Ensayo	Sólidos secos [%]	Brookfield [mPas]	Temperatura [°C]	Velocidad [m/min]
1	17	334	23	150
2	21	154	30	210
3	20,7	189	31	210
4	22,8	191	28	255
5	22,3	230	27	255

Después, las muestras recubiertas se secaron durante 1 minuto a 120 °C en un horno.

Composiciones:

Muestras	1	2	3	4	5	6
INGREDIENTES RECUBRIMIENTO (en partes)						
PVOH6-98	Caja de cartón plegado sin recubrimiento	100	50	50	50	50
Prototipo A (C*Film 07325; Pm aprox. 35 kD, Tg aprox. 60 °C)			50			
Prototipo B (C*iFilm 07412; Pm aprox. 95 kD, Tg aprox. 62 °C)				50		
Prototipo A (C*Film 07325 + Sorbitol1)					50	
Prototipo B (C*iFilm 07412 + Sorbitol1)						50
Pigmento Capim RG (en peso de composición total)		20 %	20 %	20 %	20 %	20 %
pH		2,7	3,1	2,9	3,0	3,0
Peso del recubrimiento (g/m²)		15	15	15	15	15
Contenido de sólidos (%)	-	17,0	21,0	20,7	22,8	22,3
PERMEABILIDAD según el ensayo Tenax (en ua/dm²)						
MOSH <C20	515	<25	<25	<25	<25	<25
MOSH C20>C35	860	<25	<25	<25	<25	<25
MOAH <C16	<25	<25	<25	<25	<25	<25
MOAH C16>C35	345	<25	<25	<25	<25	<25
TOTAL	1745	<100	<100	<100	<100	<100
PERMEABILIDAD según prueba de hexano (en g/m²d)	8278	36	88	56	36	23
RESISTENCIA A LA GRASA según Método 5	0	10	12	8	11	7

¹ C*Film y sorbitol en una relación de peso de 85:15

Resultados (Permeabilidad)

La funcionalidad de barrera de gas se evaluó midiendo la permeabilidad del gas, según ambos Métodos 4 y 2, respectivamente. Los resultados se muestran en la tabla anterior y demuestran que las composiciones según la presente invención permiten obtener buenas barreras de migración de aceite mineral, comparables con los recubrimientos basados en PVOH. Composiciones (continuación) - los experimentos anteriores se repitieron, con la diferencia de que se utilizaron diversos almidones o composiciones de almidón, como se indica más abajo. También se comunicaron las propiedades de las diversas composiciones que comprenden las mismas:

Formulación como en la Tabla anterior, utilizando los siguientes materiales de almidón		Núm.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Capim RG (pigmento)	Partes secas		25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %
C*Film 07412			75 %											
C*Film 07325 / Sorbidex (70/30)				75 %										
PVOH 6-98						75 %								
PVOH 6-98 / C*Film 07412 (50:50)							75 %							
PVOH 6-98 / C*Film 07412 (50:50)								75 %						
PVOH 6-98 / C*Film 07325 (50:50)									75 %					
PVOH 6-98 / C*Film 07311 (50:50) (Mw aproximadamente 125 kD, Tg entre 60 y 70 °C)										75 %				
PVOH 6-98 / C*Film 07302 (50:50) (Mw aproximadamente 197 kD, Tg aproximadamente 71 °C)											75 %			
C*Film 07325 / Glicerina (70:30)												75 %		
C*Film 07311 / Glicerina (70:30)													75 %	
PVOH 6-98 / C*Film 07325 / Glicerina (70: 30)														75 %
Contenido de sólidos (%)	%		40,0	44,6		23,0	40,0	40,0	26,6	25,3		43,4	44,7	30,7
Dispositivo de recubrimiento			Sumet											
Peso del recubrimiento (g/m ²)	g/m ²		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Parámetro Sumet									448	475		157	295	525
Vara			2x [0,35]	2x [0,35]		1x Sprenger 3	2x [0,35]	1x Sprenger 3	2x [0,35]	2x [0,35]	2x [0,35]			
Presión de varilla	n		60	60		60	60	60	60	60		60	60	60
Secador de infrarrojos	%		100	100		100	100	100	100	100		100	100	100
Tiempo de secado	Mínimo		1	1		2	2	2	1	1		1	1	1
Presión del rodillo	N		150	150		150	150	150	200	200		200	200	200
velocidad de la máquina	metros por minuto		15	15		15	15	15	15	15		15	15	15
pH (ajustado)			9,1	9,1		9,3	2,9	9,1	6,3	6,3		6,6	6,6	6,3
Permeación de hexano	g/m ² d		31	8	52	28	28	71	19	96	25	39	32	37

REFERENCIA: Papel de copia no recubierto 80 g/m²

Métodos

Procedimiento 1 - temperatura de transición vítrea de material de almidón

- 5 La temperatura de transición vítrea de una muestra se analiza utilizando un calorímetro de barrido diferencial, con una temperatura inicial de -60 °C, una temperatura final de 200 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las muestras analizadas tenían un contenido de sólidos secos de aproximadamente 89 % en peso (humedad de aproximadamente 11 % en peso) con respecto al peso total de la muestra.

10 Procedimiento 2 - permeabilidad a hexano de productos de papel recubiertos

- Esta prueba se realiza a 23 °C con una humedad relativa de 50 %. Se pone una esponja en un tarro. Se vierten 9 ml de hexano sobre la esponja. Después, el tarro se sella con una tapa que tiene una abertura y un anillo de sellado (diámetro interno de 63 mm). La abertura se cierra herméticamente con el material de barrera de ensayo.
- 15 El material de barrera no entra en contacto con la esponja empapada con hexano. Se mide la pérdida de peso del recipiente. La pérdida de peso refleja la pérdida de hexano gaseoso a través del material de barrera y, por lo tanto, es una medida de la permeabilidad de la barrera contra componentes de aceite mineral gaseosos. La pérdida de peso en gramos se da en términos de 1 m² de área del papel, y luego como g/m²/día.

20 Procedimiento 3 - peso molecular promedio ponderado

Preparación de la muestra: La muestra se disuelve en DMSO-agua 90-10 v:v aproximadamente con el 2 % de sustancia seca para almidón y dextrinas.

25 Para la determinación del Pm: El sistema GPC: controlador Waters 600 con muestreador automático Waters 717puls.

Detector: Detector Water 2414 RI (índice de refracción).

- El sistema detector de RI se calibra con un grupo de pululanos de peso molecular conocido. Además, se inyectan un almidón de referencia que tiene un peso molecular máximo de 20.10⁶ (medido por dispersión de luz estática) y cinco unidades de polímero lineal de dextrosa (DP 5). Para cada calibrador, se traza el logaritmo del peso molecular con respecto al tiempo de retención. Después de completar un proceso, el sistema de procesamiento de datos se ajusta al valor de referencia y se corta el área comprendida entre el valor de referencia y el cromatograma en un gran número de pequeñas partes. Se registra el área de cada corte y el peso molecular correspondiente a cada corte se obtiene de la curva de calibración. Mediante el
- 30 uso de esos datos, el sistema de procesamiento de datos calcula los pesos moleculares. Columna: Shodex KS-806+Shodex KS-804+Shodex KS-802 (todas formas sódicas) en serie, a 75 °C. Eluyente: NaOH 0,05 M en agua de pureza HPLC, se filtró a través de un filtro de 0,45 µm, se desgasificó y se mantuvo aproximadamente a 70 °C.

Flujo: 1,0 ml/min

- 40 Inyección: 20 µl

Detección: Índice de refracción diferencial

45 Adquisición de datos: Atlas de Thermo

Procesamiento de datos; Caliber (paquete GPC de Polymer Labs)

Procedimiento 4 - ensayo de permeabilidad Tenax

- 50 La migración de aceite mineral hacia el simulador de alimentos Tenax® se determinó basada en la DIN EN 14338 y con el uso de una celda de migración. Se aplicaron las siguientes condiciones de migración:

Tiempo de migración: 5 días

- 55 Temperatura de migración: 40 °C

Fracciones C: MOSH <C20, C20-C35

- 60 MOAH <C16, C16-C35

La determinación de los carbohidratos de aceite mineral (MOSH y MOAH) en materiales de envasado y en el simulador de alimentos Tenax® se llevó a cabo mediante extracción en fase sólida y GC-FID, basándose en el procedimiento recomendado de BfR (Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID).

- 65

- 5 Las muestras se insertaron en la celda de migración y se cubrieron con Tenax®. Las muestras recubiertas se fijaron con el recubrimiento de barrera orientado hacia arriba en la celda. Después, la celda se selló firmemente y la investigación se llevó a cabo según las condiciones mencionadas anteriormente. Después del tiempo de migración, el Tenax® de las celdas se transfirió a frascos de muestra y se mezcló con un patrón interno del PTS y hexano y se extrajo. Después de dos horas de extracción, se eliminó el Tenax®. Se analizó la fase de hexano.

Procedimiento 5 - ensayo del kit de resistencia a grasas (Tappi T559)

- 10 El ensayo del kit mide el grado de repelencia o antiabsorción por capilaridad del papel y los cartones que han sido tratados con agentes de apresto fluoroquímicos utilizados para evitar el humedecimiento de las fibras de celulosa del material. Se utilizan soluciones de ensayo con concentraciones variables de aceite de ricino, tolueno, heptano y trementina. La solución con número más alto (la más agresiva) que permanece en la superficie del papel sin causar averías se comunica como la “característica de kit” (máximo 12).
- 15 El ensayo de kit se utiliza para cuantificar o comparar el rendimiento de papeles y cartones utilizados para el contacto con alimentos y otras aplicaciones de envasado en donde la resistencia a las manchas de grasa es importante.
- 20 Los resultados muestran que los recubrimientos de las composiciones descritas pueden lograr propiedades de barrera adecuadas contra sustancias unipolares en la fase de vapor (p. ej., migración de aceite mineral) y en la fase líquida (p. ej., aceite y grasa), lo que los hace óptimos para aplicaciones de envasado basadas en fibra. Estas características, junto con propiedades reológicas ventajosas, pueden añadir valor a los conceptos de barrera de papel/cartón existentes, que actualmente se basan principalmente en polímeros sintéticos.

REIVINDICACIONES

1. Un producto de papel que comprende al menos una capa de recubrimiento de barrera, comprendiendo dicha capa de recubrimiento de barrera un material de almidón y un polímero sintético, **caracterizado por que:**
5 a) la capa de recubrimiento de barrera tiene un espesor promedio de al menos 3 µm y un peso de recubrimiento promedio de 5 a 15 g/m²;
 b) el material de almidón tiene un peso molecular promedio ponderado de 28.000 a 300.000 Dalton y una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 120 °C; y
10 c) el polímero sintético se selecciona del grupo que consiste en: poli(alcohol vinílico), poliamina, poliacrilatos, poliacrilamidas, poliamidas, y mezclas de los mismos, en donde el material de almidón y el polímero sintético están presentes en la capa de recubrimiento de barrera en una relación de peso seco de 1:10 a 2:1.
- 15 2. Un producto de papel según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la capa de recubrimiento de barrera es una capa de recubrimiento de barrera de migración de aceite mineral.
3. Un producto de papel según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** tiene una permeabilidad a hexano no superior a 100 g/m²d.
20
4. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el material de almidón es una dextrina.
5. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el material de almidón es una mezcla de una dextrina y un almidón ceroso.
25
6. Un producto de papel según la reivindicación 5, **caracterizado por que** la dextrina y el almidón ceroso están presentes en una relación de peso de 50:50 a 20:1.
- 30 7. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado por que** la dextrina es un almidón modificado térmicamente.