

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 790**

51 Int. Cl.:

D21H 19/20	(2006.01)
D21H 27/10	(2006.01)
D21H 21/16	(2006.01)
C09D 129/04	(2006.01)
C09D 133/08	(2006.01)
C09D 133/10	(2006.01)
C09D 133/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2020 PCT/JP2020/020766**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2020 WO20241646**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2020 E 20732685 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024 EP 3976880**

54 Título: **Material de recubrimiento**

30 Prioridad:

30.05.2019 JP 2019101493

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

17.06.2024

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**YOSHIDA, YOSHIO y
FUJITA, CHIHO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 972 790 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

Material de recubrimiento

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material de recubrimiento para su aplicación en un material base de papel que se utiliza para el envasado de alimentos o similares.

10 Estado de la técnica anterior

Hasta ahora, los papeles procesados, tales como el papel laminado, el papel antigrasa o similares se han utilizado como materiales de envasado de alimentos. Este papel laminado y este papel antigrasa se someten a un tratamiento para evitar que se produzcan la reducción de la resistencia y la contaminación de las manos debidas al rezumamiento del aceite que suelta el alimento o similares.

15 El papel laminado puede obtenerse habitualmente laminando una película de polietileno o similar sobre un material de papel. Con la creciente concienciación ambiental, hoy en día es necesario reciclar el papel laminado. Sin embargo, debido al obstáculo de la porción de película existente, se necesita un dispositivo especial para reciclar eficientemente el papel laminado.

20 Al mismo tiempo, a menudo se utiliza una resina a base de flúor como agente resistente al aceite en el papel antigrasa. Hoy en día es difícil utilizar positivamente la resina a base de flúor puesto que se genera un gas inerte al calentar la resina y algunos componentes de la misma muestran propiedades acumulativas para el cuerpo humano. Sin embargo, la resina a base de flúor puede desarrollar la resistencia al aceite incluso en el caso de que se aplique una pequeña cantidad de la misma sobre el material del papel. Además de la desventaja en el rendimiento del coste que resulta de la no utilización de resina a base de flúor, existe la necesidad de aumentar la cantidad de aplicación cuando se aplica un producto sustituto de resina para la resina a base de flúor sobre el material del papel. Después de la aplicación, algunas veces se producía un bloqueo durante le bobinado del papel antigrasa. Por lo tanto, se conoce un papel antigrasa sobre el cual se aplica una emulsión de resina sintética, para satisfacer simultáneamente la resistencia al aceite y la idoneidad para el reciclaje.

25 El Documento de Patente 1 desvela que se aplica una dispersión acuosa que incluye un copolímero obtenible copolimerizando un monómero de vinilo aromático con un segundo monómero seleccionado entre butadino y un alquil (met)acrilato sobre un producto de papel en forma de una composición de barrera para evitar que el aceite y las bacterias invadan el producto de papel ([reivindicación 1], [0057] a [0060]). Se mejoran la resistencia al agua de un material base de papel recubierto con la composición de barrera, la tasa de transmisión de vapor de humedad del material base del papel y la resistencia de bloqueo del material base del papel ([0061], [0067], [Figura 1] a [Figura 3]).

40 Lista de citas

[Literatura de patente]

45 [PTL 1] JP 2018-514597 A

[Sumario de la invención]

[Problema técnico]

50 A medida que hoy en día aumenta la concienciación los consumidores sobre la salud, se ha requerido que los materiales de papel utilizados para envasar alimentos tengan mayores niveles de seguridad de los que han tenido nunca.

55 La Administración del Fármacos y Alimentos (en lo sucesivo denominada FDA, del inglés *Food and Drug Administration*) especifica varios estándares. Específicamente, se especifican estándares de papel en contacto con alimentos que contienen grasas y aceites (FDA §176.170 Componentes de papel y cartón en contacto con alimentos acuosos y grasos.), y se menciona que es deseable que un recipiente de papel para envasado de alimentos esté hecho de una conformación de material conforme a los estándares.

60 La composición de barrera del Documento de Patente 1 es en cierto modo excelente en cuanto a la resistencia al agua, la resistencia al aceite y la resistencia al bloqueo, pero es difícil decir que la composición de barrera satisface completamente los altos estándares de seguridad de la FDA. La composición de barrera del Documento de Patente 1 tiene una escasa resistencia a las condiciones ambientales y algunas veces experimenta amarilleo tras ser aplicada sobre un recipiente de papel. La decoloración del recipiente de envasado de alimentos es un problema masivo considerando la seguridad requerida para los alimentos.

65

Cuando el recipiente de envasado de alimentos es un vaso de papel común, el extremo del vaso de papel se forma mediante calentamiento después de aplicar la composición de barrera. Por lo tanto, se requiere que la composición aplicada en el extremo del vaso de papel tenga propiedades de termosellado.

5 La presente invención se ha hecho para resolver los problemas anteriores y un objeto de la misma es proporcionar un material de recubrimiento para ser aplicado en un recipiente de envasado de alimentos, que tenga una excelente resistencia al agua, resistencia al aceite, propiedades de termosellado y de resistencia a las condiciones ambientales en el nivel requerido en la industria alimentaria y es seguro para el cuerpo humano y el entorno; y un producto de papel obtenible aplicando el material de recubrimiento.

10 [Solución al problema]

15 Como resultado de un estudio intensivo, los presentes inventores han descubierto que un material de recubrimiento que comprende una emulsión acuosa obtenible polimerizando un monómero insaturado polimerizable que comprende un 95 % en masa o más de un éster del ácido (met)acrílico es excelente en la resistencia al agua, resistencia al aceite, propiedades de termosellado y de resistencia al ambiente, completando así la presente invención.

En concreto, la divulgación de la presente descripción incluye las siguientes realizaciones.

20 1. Un material de recubrimiento que comprende (B) una emulsión acuosa obtenible polimerizando (b) un monómero insaturado polimerizable en presencia de (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo, en donde

25 el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) tiene una estructura química derivada de una resina (me)acrílica, el monómero insaturado polimerizable (b) está compuesto únicamente de (b1) un éster del ácido (met)acrílico y el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) se mezcla en una cantidad de 10 a 50 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la masa total del monómero insaturado polimerizable (b).

30 2. El material de recubrimiento según el apartado 1, en donde el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) tiene un valor ácido de 100 a 300 mgKOH/g.

35 3. El material de recubrimiento según el apartado 1 o 2, en donde el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) se mezcla en una cantidad de 25 a 40 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la masa total del monómero insaturado polimerizable (b).

40 4. El material de recubrimiento según uno cualquiera de los apartados 1 a 3, en donde el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) es un polímero de una mezcla de monómeros, y la mezcla de monómeros es una mezcla compuesta principalmente de al menos un derivado de ácido carboxílico seleccionado entre ácido carboxílico y un éster del ácido carboxílico.

45 5. El material de recubrimiento según uno cualquiera de los apartados 1 a 4, en donde la emulsión acuosa (B) comprende un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de 30 °C o inferior.

50 6. El material de recubrimiento según uno cualquiera de los apartados 1 a 5, en donde el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) existe junto con un alcohol de polivinilo.

7. El material de recubrimiento según uno cualquiera de los apartados 1 a 6, que se aplica sobre la superficie de un papel.

8. Un producto de papel que comprende el material de recubrimiento según uno cualquiera de los apartados 1 a 7 aplicado en el mismo.

[Efectos ventajosos de la invención]

55 Un material de recubrimiento según una realización de la presente invención comprende (B) una emulsión acuosa obtenible polimerizando (b) un monómero insaturado polimerizable en presencia de (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo, y el monómero insaturado polimerizable (b) está compuesto únicamente del éster del ácido (met)acrílico (b1). Por lo tanto, el material de recubrimiento según la realización de la presente invención es más excelente a la resistencia al agua, resistencia al aceite, propiedades de termosellado y de resistencia a las condiciones ambientales y, por tanto, el material de recubrimiento es más seguro para el cuerpo humano y el entorno.

60 Debido a que el material de recubrimiento se aplica en el mismo, el producto de papel según la realización de la presente invención es altamente resistente a la humedad y el aceite, y no experimenta amarilleo, y ni tampoco se produce deterioro incluso cuando se somete a un tratamiento térmico y, por tanto, el producto de papel es más preferible como un recipiente de envasado de alimentos.

65

[Descripción de realizaciones]

Un material de recubrimiento según una realización de la presente invención comprende (B) una emulsión acuosa obtenible polimerizando (b) un monómero insaturado polimerizable en presencia de (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo. El monómero insaturado polimerizable (b) incluye 95 partes en masa o más de (b1) un éster del ácido (met)acrílico en 100 partes en masa de la masa total.

Cuando el contenido del éster del ácido (met)acrílico (b1) del material de recubrimiento según la realización de la presente invención es menos de 95 partes en masa, se deteriora una cualquiera de la resistencia al agua, la resistencia al aceite, las propiedades de termosellado y la resistencia al ambiente, fallando así en satisfacer la alta seguridad requerida para un recipiente de envasado de alimentos.

<(A) Copolímero que tiene un grupo carboxilo>

En la realización de la presente invención, el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) es un copolímero que actúa como un estabilizador cuando el monómero insaturado polimerizable (b) se polimeriza para preparar (B) una emulsión acuosa y tiene un grupo carboxilo (y/o una base del mismo), y no está particularmente limitado siempre y cuando pueda obtenerse la emulsión acuosa objetivo de la presente invención. El copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) también tiene, además del grupo carboxilo, una base correspondiente al mismo. Utilizando el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A), es posible producir la emulsión acuosa (B).

El copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) tiene una estructura química derivada de una resina (me)acrílica. La resina (met)acrílica es una resina sintética que tiene un grupo carboxilo que puede obtenerse polimerizando al menos uno seleccionado entre ácido (met)acrílico (y/o una base del mismo) y un éster del ácido (met)acrílico.

Siempre que no se ejerza ningún efecto adverso sobre el material de recubrimiento según la realización de la presente invención, el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) puede ser un copolímero de ácido (met)acrílico y un éster del ácido (met)acrílico con otro(s) monómero(s). Los ejemplos de otro(s) monómero(s) incluyen estireno, olefinas y similares. El copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) es una resina sintética que tiene un grupo carboxilo que puede obtenerse polimerizando al menos uno seleccionado entre ácido (met)acrílico y un éster del ácido (met)acrílico.

El componente (A) se mezcla en una cantidad de 10 a 50 partes en masa, preferiblemente 20 a 40 partes en masa, y lo más preferiblemente 25 a 40 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la masa total del monómero insaturado polimerizable (b).

Cuando la cantidad del componente (A) está dentro del rango anterior, las partículas (componente sólido) de la emulsión acuosa (B) puede dispersarse de una forma más estable en el medio acuoso. Cuando la dispersión de la emulsión acuosa (B) se hace estable, el material de recubrimiento según la realización de la presente invención es más excelente en estabilidad y resistencia al agua.

Un valor ácido del copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) según la realización de la presente invención es preferiblemente de 100 a 300 mgKOH/g, más preferiblemente de 150 a 250 mgKOH/g, de un modo particularmente preferible de 180 a 220 mgKOH/g y lo más preferiblemente de 190 a 210 mgKOH/g. Cuando el valor ácido del copolímero que tiene un grupo carboxilo está dentro del rango anterior, la resistencia al agua del material de recubrimiento se mejora más.

El "valor ácido" del copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) según la realización de la presente invención se representa mediante un valor calculado de un número de miligramos de hidróxido potásico requerido para neutralizar un ácido asumiendo que todos los grupos ácidos incluidos en 1 g del copolímero se liberan en forma de ácidos. Por lo tanto, incluso si existe una base en el sistema, se considera como el ácido liberado.

Esto corresponde a un grupo ácido poseído por monómeros que sirven como materiales de partida del copolímero que tiene un grupo carboxilo (en lo sucesivo denominado "monómero de partida"). En la realización de la presente invención, el "valor ácido" puede determinarse mediante la siguiente fórmula (1).

Fórmula (1):

Valor ácido = ((partes en masa de monómero de partida/peso molecular de monómero de partida) x número de moles de grupo ácido incluidos en 1 mol de monómero de partida x peso de fórmula de KOH x 1.000/partes en masa de copolímero que tiene un grupo carboxilo (A))

En la realización de la presente invención, el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) existe preferiblemente junto con un polivinil alcohol. Cuando el componente (A) coexiste con un polivinil alcohol, el polímero del éster del ácido (met)acrílico (b1) se hace más estable y la dispersión del componente sólido de la emulsión acuosa (B) se hace más estable. Adicionalmente, cuando el componente (A) del material de recubrimiento según la realización de la presente invención coexiste con un polivinil alcohol, el material de recubrimiento es más excelente en propiedades de termosellado.

<(B) Emulsión acuosa>

En la realización de la presente invención, la emulsión acuosa (B) puede obtenerse polimerizando (b) un monómero insaturado polimerizable en presencia del copolímero que tiene un grupo carboxilo (A).

5 En la realización de la presente invención, "(b) un monómero insaturado polimerizable" se refiere a un monómero de radical polimerizable que tiene un doble enlace etilénico.

10 En la presente descripción, el "doble enlace etilénico" se refiere a un doble enlace entre átomos de carbono, capaz de realizar una reacción de polimerización (polimerización de radicales). Los ejemplos de grupos funcionales que tienen dicho doble enlace etilénico incluyen un grupo vinilo ($\text{CH}_2 = \text{CH}-$), un grupo (met)alilo ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-$ y $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$), un grupo (met)acrilóiloxi ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ y $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$), un grupo (met)acrilóiloxilquilo ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-\text{R}-$ y $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{R}-$), $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ y similares.

15 En la presente descripción, el "ácido (met)acrílico" indica tanto ácido acrílico como ácido metacrílico y significa que incluye al menos uno de ácido acrílico y ácido metacrílico.

20 El "éster del ácido (met)acrílico" se refiere a un éster de ácido (met)acrílico, es decir, (met)acrilato. El (met)acrilato indica tanto acrilato como metacrilato, y significa que incluye al menos uno del acrilato y el metacrilato. Un vinil éster que tiene una estructura en la que un grupo vinilo y oxígeno están enlazados, por ejemplo, acetato de vinilo no se incluye en el (met)acrilato en la presente descripción.

25 Los ejemplos específicos del (met)acrilato incluyen alquil ésteres del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de behenilo y (met)acrilato de docosilo; y hidroxialquilésteres del ácido (met)acrílico, tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo.

30 Estos (met)acrilatos pueden utilizarse solos, o pueden usarse dos o más (met)acrilatos en combinación.

35 En la realización de la presente invención, el éster del ácido (met)acrílico es preferiblemente un alquil éster del ácido (met)acrílico. Más específicamente, se incluyen preferiblemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, y particularmente se incluye preferiblemente acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo. Los homopolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo tienen una baja temperatura de transición vítrea (en lo sucesivo denominado Tg).

40 El copolímero incluido en la emulsión acuosa (B) puede obtenerse preferiblemente polimerizando acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo con otro(s) monómero(s). En este caso, una Tg del copolímero puede ajustarse a una temperatura baja, permitiendo así una mejora en la resistencia al agua del material de recubrimiento.

El monómero insaturado polimerizable (b) está compuesto únicamente de (b1) un éster del ácido (met)acrílico.

45 Cuando el monómero insaturado polimerizable (b) está compuesto únicamente del éster del ácido (met)acrílico (b1), el material de recubrimiento según la realización de la presente invención no tiene una estructura derivada de un polímero del (de los) otro(s) monómero(s) (b2) y, por tanto, el material de recubrimiento es más excelente en resistencia al ambiente.

50 Aquí, "compuesto únicamente del éster del ácido (met)acrílico (b1)" se refiere a "sustancialmente compuesto únicamente del éster del ácido (met)acrílico (b1)" y puede incluirse una cantidad traza de otro monómero(s) insaturado(s) polimerizable(s) incluidos inevitablemente en (b1), por ello, no se excluye la inclusión del (de los) otro(s) monómero(s) insaturado(s) polimerizable(s) siempre que no se ejerza una influencia sustancial sobre el material de recubrimiento según la realización de la presente invención.

55 El copolímero del monómero insaturado polimerizable (b) incluido en la emulsión acuosa (B) tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (Tg) de 30 °C o inferior, de un modo particularmente preferible de -60 °C a 15 °C, más preferiblemente de -60 °C a 0 °C, y lo más preferiblemente de -60 °C a -20 °C.

60 Cuando el Tg del copolímero está dentro del rango anterior, el material de recubrimiento según la realización de la presente invención es más excelente a la resistencia al agua.

65 En la presente descripción, la temperatura de transición vítrea del copolímero del monómero insaturado polimerizable (b) incluido en la emulsión acuosa (B) se calcula a partir de una temperatura de transición vítrea de un homopolímero obtenible homopolimerizando el monómero insaturado polimerizable (b) que sirve como un material de partida del copolímero (en lo sucesivo denominada también "Tg del homopolímero").

Considerando esta Tg del homopolímero y una proporción de mezclado (partes en masa) de cada monómero insaturado polimerizable (monómero) (b), se calcula la Tg del copolímero. Específicamente, la Tg del copolímero puede determinarse mediante cálculo utilizando la siguiente fórmula (2):

Fórmula (2):

$$1/T_g = C_1/T_{g1} + C_2/T_{g2} + \dots + C_n/T_{gn}$$

- 5 donde, en la fórmula (2), Tg es una Tg teórica de un copolímero, C_n es un porcentaje en masa del enésimo monómero n incluido en una mezcla de monómeros, Tg_n es una Tg del homopolímero del enésimo monómero n, y n es el número de monómeros que constituyen el copolímero y es un número entero positivo.

10 Es posible utilizar, como la Tg del homopolímero, un valor mencionado en la literatura. La literatura incluye, por ejemplo, "POLYMER HANDBOOK" (4ª edición; publicado por John Wiley & Sons, Inc.). Como ejemplo, las Tg de homopolímero de monómeros mencionados en POLYMER HANDBOOK se muestran a continuación.

- 15 Metacrilato de metilo ("MMA", Tg = 105 °C)
 Acrilato de n-butilo ("n-BA", Tg = -54 °C)
 Acrilato de 2-etilhexilo ("2EHA", Tg = -70 °C)
 Estireno ("St", Tg = 100 °C)
 Ácido acrílico ("AA", Tg = 106 °C)
 Ácido metacrílico ("MAA", Tg = 130 °C)
 20 Metacrilato de n-butilo ("BMA", Tg = 20 °C)

En la presente descripción, es posible aplicar, además de las Tg de los homopolímeros obtenibles homopolimerizando los monómeros anteriores, temperaturas de transición vítrea (Tg) de homopolímeros obtenibles homopolimerizando otros monómeros a fórmula (2).

25 En la realización de la presente invención, la emulsión acuosa (B) incluye preferiblemente un copolímero obtenible polimerizando al menos uno de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Cuando el copolímero incluye los componentes anteriores, la Tg se ajusta fácilmente a 30 °C o menos, permitiendo así una mejora adicional en la resistencia al agua del material de recubrimiento según la realización de la presente invención.

30 En la realización de la presente invención, la concentración del componente sólido de la emulsión acuosa (B) no está particularmente limitada, pero es preferiblemente del 5 al 70 % en masa. El componente sólido de la emulsión se refiere a un componente sólido obtenible secando la emulsión a 105 °C durante 3 horas.

35 La emulsión acuosa (B) según la realización de la presente invención puede obtenerse preferiblemente mediante polimerización de emulsión de una pluralidad de (b) monómeros insaturados polimerizables (monómeros). La polimerización de emulsión es polimerización de radicales realizada en agua o un medio acuoso mediante el uso de un emulsionante y puede utilizarse un método conocido.

40 El emulsionante promueve la estabilidad de dispersión de partículas al fijarse sobre una superficie de partículas de polímero durante o después de la polimerización. Los ejemplos del emulsionante incluyen tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfotéricos, tensioactivos poliméricos y similares.

45 Para mejorar la resistencia al agua, la resistencia a álcali y la propiedad impermeable, es preferible utilizar un "tensioactivo reactivo" que tiene un doble enlace polimerizable por radicales en una molécula del emulsionante.

50 La emulsión acuosa (B) según la realización de la presente invención puede obtenerse preferiblemente mediante polimerización de emulsión de una pluralidad de monómeros en un estado donde existe un estabilizador (por ejemplo, un polímero que tiene un grupo carboxilo, un polímero que tiene un grupo hidroxilo o similar) existe en un medio acuoso.

El estabilizador tiene un efecto de estabilizar un componente sólido de la emulsión en el medio acuoso para dispersar el componente sólido y, en la realización de la presente invención, es preferible (A) el copolímero que tiene un grupo carboxilo.

55 En el presente documento, el "medio acuoso" significa agua común, tal como agua del grifo, agua destilada o agua de intercambio iónico, pero puede incluir un disolvente orgánico que es soluble o dispersable en el medio acuoso y tiene una escasa reactividad con materiales de partida del copolímero según la realización de la presente invención, por ejemplo, acetona y acetato de etilo, y puede incluir además monómeros, oligómeros, prepolímeros y/o resinas que son solubles en el medio acuoso. Como se menciona más adelante, el medio acuoso puede incluir emulsionantes, emulsionantes polimerizables, iniciadores de la reacción de polimerización, extensores de cadena y/o diversos aditivos que se utilizan comúnmente para la producción de una resina a base de agua o una resina soluble en agua.

60 Es posible ilustrar, como una realización preferida del material de recubrimiento según la realización de la presente

invención,

un material de recubrimiento que comprende (B) una emulsión acuosa obtenible polimerizando (b) un monómero insaturado polimerizable en presencia de (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo, en donde el monómero insaturado polimerizable (b) está compuesto únicamente de (b1) un éster del ácido (met)acrílico; el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) es un polímero de una mezcla de monómeros compuestos únicamente de un monómero insaturado polimerizable que tiene un grupo carboxilo y un éster del ácido (met)acrílico, y el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) coexiste con polivinil alcohol.

En el material de recubrimiento según la realización de la presente invención, cuando el componente (A) y el componente (B) están en la realización anterior, la resistencia al ambiente y las propiedades de termosellado se mejoran más y son más excelentes.

El material de recubrimiento según la realización de la presente invención comprende (B) una emulsión acuosa e incluye, como estabilizador, (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo, y puede incluir además, como aditivos, un agente de reticulación, un modificador de la viscosidad, un plastificante, un desespumante, un conservante, un colorante y similares. Estos aditivos pueden mezclarse después de sintetizar la emulsión acuosa (B), puede mezclarse con monómeros que sirven como materiales de partida de la emulsión acuosa (B), puede añadirse al material de recubrimiento en forma de emulsión. Los mencionados en la emulsión acuosa (B) pueden referirse al material de recubrimiento en forma de emulsión según la realización de la presente invención.

Los ejemplos del agente de reticulación incluyen acetato de cinc, óxido de cinc, acetato de circonio, carbonato de amonio y circonio y similares. Estos agentes de reticulación pueden utilizarse solos o en combinación.

Los ejemplos del modificador de la viscosidad incluyen sustancias que contienen nitrógeno, tales como urea, compuesto de urea y diciandiamida; hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato sódico, fosfato trisódico, hidrogeno fosfato de diamonio, borax, fluoruro sódico, silicato sódico, hidróxido de amonio y similares.

Los ejemplos del plastificante incluyen glicerina; alcoholes polihídricos, tales como etilenglicol y propilenglicol; sacáridos, tales como sacarosa y sorbitol; y disolventes orgánicos, tales como celosolves.

Los ejemplos del agente antiespumante incluyen:

agentes antiespumantes a base de silicona, tales como dimetilpolisiloxano, siliconas modificadas con polioxilalquileo, polisiloxanos modificados orgánicos y siliconas fluoradas; aceites y agentes antiespumantes a base de grasas, tales como aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de linaza y aceites animales y vegetales; agentes antiespumantes a base de ácidos grasos, tales como ácido esteárico, ácido oleico y ácido palmítico; agentes antiespumantes a base de éster de ácido graso, tal como estearato de isoamilo, ácido diglicoláurico, ácido diestearilsuccínico, ácido diesteárico, ácido sorbitanmonolaúrico, ésteres de ácidos grasos de glicerina, polioxietilén sorbitán, monolaurato de estearato de butilo, ésteres de ácidos grasos de sacarosa, acetato de etilo alquil ésteres de ácido ricinoleico sulfonado y ceras naturales; agentes antiespumantes a base de alcohol, tales como polioxilalquilenglicol y derivados de los mismos, hidrato de alcohol de polioxilalquileo, diamilfenoxi etanol, 3-heptanol y 2-etilhexanol; agentes antiespumantes a base de éter, tales como 3-heptilcelosolve y nonilcelosolve-3-heptilcarbitol; agentes antiespumantes a base de éster de fosfato, tales como fosfato de tributilo, octil fosfato sódico y tris(butoxietil)fosfato; agentes antiespumantes a base de amina, tales como diamilamina; agentes antiespumantes a base de amida, tales como polialquileoamida, acilato poliamina y dioctadecanoil piperidina; agentes antiespumantes a base de jabón metálico, tales como estearato de aluminio, estearato de calcio, oleato potásico y sales de calcio de oleína de lana; y agentes antiespumantes a base de éster de sulfonato, tales como lauril sulfonato sódico y dodecil sulfonato sódico.

El material de recubrimiento según la realización de la presente invención puede aplicarse sobre una superficie de un material del papel que se utiliza para envases de alimentos o similares. El material de recubrimiento según la realización de la presente invención tiene resistencia al agua, resistencia al aceite, propiedades de termosellado y de resistencia a las condiciones ambientales. Un producto de papel sobre el cual se aplica el material de recubrimiento según la realización de la presente invención es altamente resistente al aceite, y no experimenta amarilleo ni desnaturalización térmica y, por tanto, el producto de papel se utiliza adecuadamente como un recipiente de envasado de alimentos.

El producto de papel según la realización de la presente invención es más excelente a la resistencia al agua y, por lo tanto, puede utilizarse para, además de recipientes de envase de alimentos, pajitas de papel, papeles higiénicos, vasos de papel y similares.

[Ejemplos]

La presente invención se describirá a continuación a modo de Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Cabe destacar que estos Ejemplos pretenden describir la presente invención y la presente invención no se limita a los mismos. En los Ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, partes en masa y porcentajes en masa se basan en las porciones donde un disolvente no se toma en consideración.

Utilizando (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo que es un estabilizador y (A') polivinil alcohol y (b) un monómero insaturado polimerizable, se preparó (B) una emulsión acuosa para obtener un material de recubrimiento.

Utilizando los siguientes componentes de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 1, se produjeron los materiales de recubrimiento de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4. Los detalles de los componentes (A) y (b) se muestran a continuación.

(A) Copolímero que tiene un grupo carboxilo (estabilizante)

(A1) Copolímero que tiene una estructura química derivada de un polímero de un monómero de estireno (JONCRYL679 (nombre comercial), fabricado por BASF Japan Ltd.)

(A2) Copolímero que no tiene estructura química derivada de un polímero de un monómero de estireno (SOLURYL 840 (nombre comercial), fabricado por Hanwha Chemical Corporation)

(A'3) Polímero que tiene un grupo hidroxilo (EXCEVAL RS2713 (nombre comercial), fabricado por KURARAY CO., LTD.)

(b) Monómero insaturado polimerizable

(b1) Éster del ácido (met)ácido

(b1-1) Acrilato de butilo (acrilato de n-butilo)

(b1-2) Acrilato de 2-etilhexilo

(b1-3) Metracrilato de metilo

(b1-4) Acrilato de etilo

(b2) Otros monómeros

(b2-1) Estireno

[Tabla 1]

Ejemplo		1	2	3	4	5	6*
(A)	(A1)					30	
	(A2)	30	30	30	30		30
	(A'3)	1,8	1,8	1,8			
(b1)	(b1-1)	25	20	42	42	20	42
	(b1-2)	30	48	48	48	48	42
	(b1-3)	20	32	10	10	32	10
	(b1-4)	25					
(b2)	(b2-1)						4
Copolímero de (b)	Tg	-31	-30	-53	-58	-30	-24
(B) Emulsión acuosa	Resistencia al aceite	G	G	G	G	G	G
	Resistencia al agua	G	G	G	G	G	G
	Propiedades de termosellado	E	E	E	G	G	G
	Resistencia al ambiente	E	E	E	E	E	G

* El Ejemplo 6 está fuera del alcance de la invención reivindicada

[Tabla 2]

Ejemplo comparativo		1	2	3	4
(A)	(A1)	40			
	(A2)		40	40	
	(A'3)				1,8
(b1)	(b1-1)	75	75	50	25
	(b1-2)			20	30
	(b1-3)			10	20
	(b1-4)				25
(b2)	(b2-1)	25	25	10	
Copolímero de (b)	Tg	-28	-28	-36	-31

Ejemplo comparativo		1	2	3	4
(B) Emulsión acuosa	Resistencia al aceite	G	G	G	B
	Resistencia al agua	G	G	G	B
	Propiedades de termosellado	G	G	G	B
	Resistencia al ambiente	B	B	B	B

Producción de material de recubrimiento del Ejemplo 1

5 En un matraz de cuatro bocas equipado con una paleta de agitación, un termómetro y un condensador de reflujo, se cargaron 100 partes en masa de agua destilada, 30 partes en masa de (A1), 1,8 partes en masa de (A'3) y 7 partes en masa de hidróxido de amonio al 25 %. Después de agitar los componentes respectivos mientras se soplaban un gas de nitrógeno en el matraz de cuatro bocas, la temperatura del líquido se mantuvo a 70 °C.

10 Al mismo tiempo, se mezclaron 25 partes en masa de (b1-1) y 30 partes en masa de (b1-2) y se preparó una solución acuosa de 20 partes en masa de (b1-3), 25 partes en masa de (b1-4) y 30 partes en masa de persulfato de amonio y 19 partes en masa de agua. Se cargaron respectivamente aproximadamente un 4 % en volumen de la mezcla y aproximadamente un 30 % en volumen de la solución acuosa en el matraz de cuatro bocas, seguido de agitación, permitiendo así (b) que el monómero insaturado polimerizable se someta a polimerización de emulsión. Después de esto, la mezcla restante (aproximadamente el 96 % en volumen) y la solución acuosa restante (aproximadamente un 15 70 % en volumen) se añadieron simultáneamente gota a gota en el matraz de cuatro bocas durante aproximadamente 4 horas.

20 Tras la finalización de la adición gota a gota, la agitación continuó durante aproximadamente una hora y media mientras se mantenía la temperatura líquida a 70 °C, y después la mezcla de reacción así obtenida se devolvió a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se ajustó a pH 8 añadiendo hidróxido de amonio para dar el material de recubrimiento del Ejemplo 1.

25 Este material de recubrimiento es una emulsión debido a su turbidez y, por lo tanto, es una composición de emulsión. La temperatura de transición vítrea (Tg) de un copolímero (excluyendo (A) un estabilizador) que es un componente sólido de (B) una emulsión acuosa mostrada en la Tabla 1 es un valor calculado teóricamente basado en una Tg de un homopolímero obtenible homopolimerizando los componentes respectivos ((b1-1) a (b1-4)) del monómero insaturado (b).

30 Los resultados de prueba del material de recubrimiento del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1.

35 La producción de los materiales de recubrimiento de los Ejemplos 2 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se usó cada componente de acuerdo con las formulaciones mostradas en las Tablas 1 a 2, los materiales de recubrimiento de los Ejemplos 2 a 6 y se produjeron los Ejemplos Comparativos 1 a 4. Los resultados de prueba de los materiales de recubrimiento obtenidos de este modo se muestran en las Tablas 1 a 2.

Los detalles de los resultados de evaluación de los materiales de recubrimiento de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos son como se indican a continuación.

40 Prueba de resistencia al aceite

Se realizó una prueba del kit mediante el siguiente método de acuerdo con el método TAPPI T559cm-12.

45 Utilizando una recubridora de mesa, cada material de recubrimiento se aplicó sobre un papel sin madera común para preparar cada espécimen. En la prueba, se utilizó una solución de prueba preparada mezclando aceite de ricino, tolueno y n-heptano de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 3. Los resultados de prueba se expresan mediante un número de kit y el número más grande indica una resistencia más excelente al aceite.

50 Debido a que la prueba de kit puede dar la resistencia al aceite del papel de prueba en un breve periodo de tiempo (aproximadamente 20 segundos), se ha utilizado extensamente para evaluar la resistencia al aceite del papel. Los resultados de la evaluación tienen el significado como un índice de una superficie de papel a la tensión superficial.

55 El papel de prueba se colocó en una superficie negra plana sin manchas y se goteó una gota de la solución de prueba del número de kit 12 en el papel de prueba de la altura de 13 mm. Quince segundos después del goteo (tiempo de contacto: 15 segundos), la solución de prueba goteada se retiró mediante un papel secante limpio y la superficie del papel de prueba en contacto con la solución de prueba se observó visualmente. Si la superficie se vuelve de color oscuro, la misma operación se realiza utilizando la solución de prueba del número de kit 11, y después se repitió la misma operación mientras que sucesivamente se reducía el número de kit hasta el número de kit en el que la superficie no se volvía de color oscuro. El primer número de kit (el más grande) en el que la superficie no se vuelve de color

ES 2 972 790 T3

oscuro se considera la resistencia al aceite del material de recubrimiento.

[Tabla 3]

Número de kit	Masa de aceite de ricino (g)	Volumen de tolueno (ml)	Volumen de heptano (ml)
1	969	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200
6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

5

Los criterios de evaluación son como se indican a continuación.

G (Bueno): No se produjo decoloración en todos los kits (pruebas) de los números de kit 1 a 12.

10 B (Malo): Se produjo decoloración en uno cualquiera de los kits (pruebas) de los números de kit 1 a 12.

Prueba de resistencia al agua

15 Utilizando un recubridor de mesa, se aplicó un material de recubrimiento sobre un papel sin madera común (o papel de alta calidad) de manera que la cantidad de aplicación fue de 10 g/m² (masa seca) y este papel sin madera se secó en una secadora a 105 °C durante 3 minutos para dar un espécimen.

20 Después de secar el material de recubrimiento, el papel sin madera se cortó en un círculo que tiene un diámetro de 10 cm. Después de medir la masa, la superficie superior y la superficie inferior del papel sin madera se sostuvieron en matraces cilíndricos circulares abiertos por arriba que tienen un diámetro interno de 7 cm, seguido de reposo durante 30 minutos en un estado donde se dejan caer 50 ml de agua destilada desde la porción superior.

25 Después de esto, el agua destilada se retiró y el espécimen se retiró de los matraces cilíndricos circulares y después la masa se midió en un estado en el que se retiran las gotículas en la superficie del espécimen. Se calculó un cambio de masa del espécimen antes y después del ensayo y, suponiendo que la cantidad de incremento corresponde a una cantidad de absorción de agua, se calculó la cantidad de absorción de agua por unidad de área.

Los criterios de evaluación son como se indican a continuación.

30 G (Bueno): La cantidad de absorción de agua es menos de 50 g/m² y se conservó la resistencia al agua.

B (Malo): La cantidad de absorción de agua es 50 g/m² o más y no se conservó la resistencia al agua.

35 Prueba de propiedades de termosellado

40 De la misma manera que en la resistencia al agua, se produjo un espécimen y después se cortó en piezas de 25 mm X 100 mm de tamaño. Un papel sin madera no recubierto también se cortó en piezas del mismo tamaño. El espécimen y el papel sin madera no recubierto se montaron en una máquina de prensado con la porción superior calentada a 150 °C en un estado donde la superficie recubierta del espécimen está en contacto con el papel sin madera no recubierto, seguido de prensado a una presión de 0,2 MPa durante 3 segundos. Después de curar el espécimen a temperatura ambiente durante 2 horas, se midió la resistencia al pelado mediante TENSILON y la porción pelada se observó visualmente y después se evaluó.

45 Los criterios de evaluación son como se indican a continuación.

E (Excelente): Se produjo fallo de material (el fallo de papel sin madera se reconoció durante el pelado) del material base.

50 G (Bueno): Se produjo un pelado interfacial (pelado en la interfaz entre el papel sin madera y el recubrimiento) y la fuerza de pelado es 15 gf/25 mm o más.

O (Ordinario): Se produjo un pelado interfacial y la fuerza de pelado es menos de 15 gf/25 mm.

B (Malo): No enlazado (sellado).

Prueba de resistencia al ambiente

5 De la misma manera que en la resistencia al agua, se produjo un espécimen y después el valor de Lab se midió mediante un medidor de color (Medidor de color ZE6000, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD.). Después de esto, El espécimen se curó en las siguientes condiciones y después se midió el valor de Lab (Δb) mediante un medidor de color. Comparando con el valor numérico antes del curado, se calculó una diferencia en un valor de Δb .

10 Lámpara de fuente de luz: FT-11510, FL15 (60 Hz)
Condiciones: la muestra se coloca directamente debajo de la fuente de luz a una altura de 30 cm en un entorno de sombra.

15 Los criterios de evaluación son como se indican a continuación.

G (Bueno): La diferencia en el valor de Δb es menos de 8.

20 B (Malo): La diferencia en el valor de Δb es 8 o más.

Como se muestra en las Tablas 1 a 2, los materiales de recubrimiento de los Ejemplos 1 a 6 son satisfactorios en cuanto a resistencia al aceite, resistencia al agua, propiedades de termosellado y de resistencia al ambiente, y son excelentes en cuanto a equilibrio de rendimiento integral. Teniendo en cuenta la resistencia al ambiente, los materiales de recubrimiento de los Ejemplos 1 a 5 muestran una excelente resistencia al ambiente.

25 Todos los materiales de recubrimiento de los Ejemplos Comparativos 1 a 4 son inferiores en la resistencia al ambiente. Los materiales de recubrimiento de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 son inferiores en resistencia al ambiente debido a que el contenido del éster del ácido (met)acrílico (b1) es 90 partes en masa o menos basado en 100 partes en masa de la masa total del monómero insaturado polimerizable (b).

30 La totalidad de la resistencia al aceite, resistencia al agua, propiedades de termosellado y de resistencia al ambiente del material de recubrimiento del Ejemplo Comparativo 4 se califican como "Malas" porque el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) no se utiliza al preparar la emulsión acuosa (B).

35 Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar un material de recubrimiento que se aplica en una superficie de papel. El material de recubrimiento según la realización de la presente invención se aplica sobre una superficie de papel para producir un producto de papel. Los ejemplos del producto de papel incluyen recipientes de envasado de alimento, vasos de papel y pajitas de papel.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material de recubrimiento que comprende (B) una emulsión acuosa obtenible polimerizando (b) un monómero insaturado polimerizable en presencia de (A) un copolímero que tiene un grupo carboxilo, en donde
- 10 el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) tiene una estructura química derivada de una resina (me)acrílica, el monómero insaturado polimerizable (b) está compuesto únicamente de (b1) un éster del ácido (met)acrílico, y el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) se mezcla en una cantidad de 10 a 50 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la masa total del monómero insaturado polimerizable (b).
- 15 2. El material de recubrimiento, según la reivindicación 1, en donde el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) se mezcla en una cantidad de 25 a 40 partes en masa basadas en 100 partes en masa de la masa total del monómero insaturado polimerizable (b).
- 20 3. El material de recubrimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el copolímero que tiene un grupo carboxilo (A) existe junto con un alcohol de polivinilo.
4. Uso de un material de recubrimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para su aplicación sobre una superficie de papel.
5. Un producto de papel que comprende el material de recubrimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 aplicado en el mismo.