(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 454 669**

(51) Int. CI.:

D21H 19/28 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 167/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2010 E 10722081 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2438123**

(54) Título: **Composición de recubrimiento a base de agua que comprende un poliéster y una sal metálica de un ácido graso**

(30) Prioridad:

02.06.2009 US 183295 P
29.06.2009 EP 09163965

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2014

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

(72) Inventor/es:

SCHOENLEITNER, ERNST;
SMITH, DANNY ELWOOD y
SCHOENAKER, BERRY

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Composición de recubrimiento a base de agua que comprende un poliéster y una sal metálica de un ácido graso

La invención se refiere a una composición de recubrimiento a base de agua que comprende una resina de poliéster soluble en agua o dispersable en agua y una sal metálica de un ácido graso, a un sustrato que ha sido recubierto con dicha composición de recubrimiento, y al uso de dicha composición de recubrimiento como un recubrimiento para papel, cartón, cartulina y similares.

Los recubrimientos a base de agua se usan a menudo para proporcionar papel, cartón o cartulina, usado como material de envasado para alimentos, con una barrera contra el agua, vapor de agua, grasa y aceite. Los polímeros típicos presentes en tales recubrimientos a base de agua incluyen estireno-butadienos, acrilatos y metacrilatos modificados, acetato de polivinilo, poliolefinas, y especialmente resinas de poliéster hidrofóbicas.

Los documentos US20040005341 y WO 01/14426 describen composiciones de recubrimiento para papel y cartulina que incluyen envases de papel tal como el que se utiliza en los envoltorios de alimentos, recipientes de alimentos, receptáculos de alimentos, etc. que comprenden un alcohol polivinílico y una cera de melamina de ácidos grasos. Cuando se desean propiedades de liberación, se puede agregar un aditivo de extremo húmedo tal como EvCote PWR-25, comercialmente disponible de AkzoNobel, a las fibras durante el proceso de elaboración del papel.

El documento EP 0 960 021 describe las excelentes propiedades de repelencia al agua y al aceite de las composiciones de recubrimiento a base de agua que comprenden resinas de poliéster hidrofóbicas preparadas a partir de tereftalato de polietileno (PET). La selección de estos tipos de composiciones de recubrimiento a base de agua también es ventajosa desde un punto de vista ambiental, ya que los desechos de los polímeros de tereftalato tales como las botellas, material en láminas, y desechos textiles se pueden usar para la preparación de estas resinas, y los recubrimientos no tienen un efecto negativo en la compostabilidad del material recubierto.

El documento US 5958601 describe un artículo que comprende un sustrato recubierto con una composición de recubrimiento hidrofóbica y dispersable en agua que comprende un producto de reacción de 30 a 70 % en peso de un polímero de tereftalato, 5 a 50 % en peso de un compuesto con funcionalidad hidroxi que tiene al menos dos grupos hidroxilo, 1 a 20 % en peso de un compuesto con funcionalidad carboxi que tiene al menos dos grupos carboxilo y 10 a 60 % en peso de un compuesto hidrofóbico que se selecciona del grupo que consiste en una cadena lineal de C_6 a C_{24} o ácido graso ramificado o triglicéridos de los mismos. La resina de poliéster hidrofóbica se puede dispersar en agua que contiene una cantidad de base para neutralizar los grupos ácidos colgantes. La resina de poliéster tiene entre 20 y 30 % o más en peso de la dispersión de resina.

El papel, cartón o cartulina recubierta se usa por ejemplo para envasar salchichas, pescado, pizzas, perritos calientes, hamburguesas, patatas fritas y otros alimentos. Más particularmente, en la industria de la comida rápida, se envasan todo tipo de hamburguesas, sándwiches de pollo y pescado en envases plegables, recipientes corrugados microflauta o envoltorios flexibles. Después de la preparación los sándwiches envasados se pueden almacenar durante períodos de tiempo cortos hasta que se produzca la transacción de venta. Durante el almacenamiento, el bollo del sándwich tiende a pegarse a la pared del envase. Cuando se retira el sándwich del recipiente, se arranca la parte del bollo adherida al envase, lo que le da un aspecto poco atractivo. Este efecto es particularmente notorio cuando el sándwich se calienta con vapor. Este efecto también se observa en las panaderías cuando la masa se hornea en formas de papel, tales como muffins y tartas.

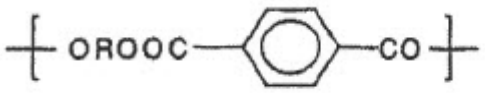
Por consiguiente, se necesitan de composiciones de recubrimiento a base de agua para papel, cartón, cartulina con buenas propiedades de liberación y que al mismo tiempo tengan buenas propiedades de resistencia a la grasa.

Según la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento a base de agua que comprende una resina de poliéster hidrofóbica y dispersable en agua específica y una sal metálica de un ácido graso. Dicho poliéster hidrofóbico y dispersable en agua comprende un producto de reacción de 30 a 70 % en peso de un polímero de tereftalato, 5 a 40 % en peso de un compuesto con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos dos grupos hidroxilo, 1 a 20 % en peso de un compuesto carboxi-funcional que tiene al menos dos grupos carboxilo y 10 a 60 % en peso de un compuesto hidrofóbico que se selecciona del grupo que consiste en una cadena lineal de C_6 - C_{24} o ácido graso ramificado o triglicéridos de los mismos y donde el compuesto con funcionalidad hidroxilo está presente de 1 a 3 veces el equivalente del resto hidrofóbico. La resina hidrofóbica y dispersable en agua está presente en la composición de recubrimiento a base de agua según la presente invención en una cantidad de entre 10 y 50 % en peso (basado en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua). La sal metálica del ácido graso está presente en la composición de recubrimiento a base de agua en una cantidad de entre 50 y 90 % en peso (basado en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua). Además, una base está presente en una cantidad que corresponde a entre 70 % y 130 % del número ácido de la resina.

Se encontró que cuando se aplican a sustratos adecuados para envasar alimentos (p. ej., papel, cartón o cartulina), el sustrato recubierto exhibe buenas propiedades de liberación, es decir, el alimento se puede retirar fácilmente del sustrato, manteniendo su aspecto original. El alimento no tiene el olor del recubrimiento o del material de envasado. Además, el sustrato recubierto exhibe buenas propiedades resistentes a la grasa.

El recubrimiento según la presente invención es un reemplazo adecuado para las ayudas de liberación de silicio y tratamientos de barrera de grasa de fluorocarbono no deseados. Otra ventaja de las composiciones de recubrimiento según la presente invención es que estas formulaciones no contienen componentes de melamina no deseados, utilizados a menudo para curar las resinas de poliéster. Además, la composición de recubrimiento tiene buena W.V.T.R. (velocidad de transmisión del vapor de agua, también a veces denominada velocidad de transmisión del vapor de humedad, M.V.T.R.).

Se conoce que las composiciones de poliéster hidrofóbico y dispersables en agua usadas según la presente invención (p. ej., de EP 960021) imparten repelencia al agua y al aceite deseable a sustratos tratados con éstas sin afectar de manera adversa a otras propiedades deseables del sustrato, tal como textura suave (o tacto). Las resinas dispersables en agua de la presente invención se pueden sintetizar mediante polimerización por condensación con PET original o reciclado o poliácido-polialcohol (ácidos o alcoholes multifuncionales) utilizados para elaborar poliésteres junto con ácidos alifáticos o triglicéridos animales o vegetales hidrogenados o no hidrogenados. Las resinas dispersables en agua se elaboran preferiblemente a partir de desechos de polímeros de tereftalato, que incluyen botellas, material en láminas, desechos textiles y similares. Los desechos de plásticos de tereftalato se pueden comprar en recicladoras e incluyen, pero no se limitan a, material identificado como "piedra PET". Los desechos de tereftalato se pueden caracterizar por la fórmula unitaria



(1)

donde R es el residuo de un glicol alifático o cicloalifático de 2-10 carbonos o de un glicol oxigenado de la fórmula

$HO(C_xH_{2x}O)_nC_xH_{2x}OH$

donde x es un número entero de 2-4 y n es 1-10.

Preferiblemente, el desecho del polímero de tereftalato es un tereftalato de polialquileno tal como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, tereftalato de policiclohexanodimetanol o una mezcla de los mismos. Otros polímeros de poliéster adecuados que se pueden usar incluyen tereftalato de poli-1,2 y poli-1,3 propileno y naftenato de polietileno. Se entenderá que, por razones económicas, se prefiere el uso de desechos de tereftalatos. Los grupos iónicos necesarios para la dispersabilidad en agua pueden ser un ácido carboxílico que se introduce en la resina mediante monómeros poliácidos tales como anhídrido trimelítico, ácido trimelítico o anhídrido maleico, o grupos sulfonato que provienen de monómeros tales como 5-sulfoisoftalato de dimetilo (DMSIP o 5-sulfo,1,3-bencenodicarboxilato de dimetilo), sulfoisoftalato de etilenglicol (SIPEG o 5-sulfo,3-bencenodicarboxilato de dihidroxietilo, o de grupos terminales sulfonados alquénicamente insaturados como se describe en el documento US 5,281,630. En este sentido también se hace referencia al documento WO 2008/080906 donde se describe el injerto de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o estireno a resinas alquídicas. Los grupos iónicos pueden sustituirse por los injertos descritos en esta patente para proporcionar dispersabilidad en agua. Estos injertos también pueden proporcionar otras propiedades deseadas. El poliácido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido (ácido) ftálico, ácido adípico, etc. Otros poliácidos no limitativos preferidos son anhídrido (ácido) ftálico, ácidos isoftálicos y tereftálicos, ácido adípico, ácido fumárico, ácido 2,6 naftaleno dicarboxílico y ácido glutárico. También pueden utilizarse mezclas de los ácidos y anhídridos anteriores. El porcentaje en peso de los monómeros iónicos en la resina es de 1 % a 20 %, pero se prefiere 5 a 10 %. La estructura principal del polímero está compuesta por grupos poliéster. Puede ser cualquier poliéster lineal o ramificado elaborado usando poliácidos y polialcoholes. El método preferido es generar la estructura principal usando poliéster a partir de fuentes recicladas. El porcentaje en peso de los ingredientes de la estructura principal del poliéster oscila de 30-70 % de la resina completa, pero 50-60 % es el más preferido. Tal estructura principal típicamente deriva de PET reactivo tal como desechos de PET con un compuesto con funcionalidad hidroxi que contiene al menos dos grupos hidroxilo. El compuesto con funcionalidad hidroxi que tiene al menos dos grupos hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, ciclohexanodimetanol, propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol o un monosacárido. En otra realización, otros compuestos hidroxi que tienen al menos dos grupos hidroxilo incluyen derivados de glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol o un monosacárido oxialquilado con 5-30 moles de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de los mismos, por hidroxilo del compuesto con funcionalidad hidroxi. Los

grupos alifáticos consisten en ácidos grasos con cadena de 6-24 carbonos o triglicéridos de los mismos tales como ácido esteárico, oleico, palmítico, láurico, linoleico, linolénico, behénico o mezclas de los mismos. Estos pueden provenir de aceite animal o vegetal hidrogenado o no hidrogenado, tales como sebo vacuno, manteca de cerdo, aceite de maíz, aceite de soja, etc., etc. Si se usan triglicéridos o ácidos grasos altamente insaturados, se debe tener cuidado para evitar la reticulación a través del grupo insaturado. El porcentaje en peso del resto alifático puede ser 10-60 %, pero 20-40 % es la cantidad preferida.

Existen dos vías básicas en la fabricación de estas resinas. Estas vías se describen en el documento EP 960021 pero también se resumen a continuación:

Vía 1

(1) Ácidos o ésteres alifáticos + glicol multifuncional -> esterificación o transesterificación = glicol hidrofóbico

(2) Glicol hidrofóbico + PET (o diácido con dialcohol) -> esterificación o transesterificación = poliéster hidrofóbico

(3) Poliéster hidrofóbico + monómero iónico -> esterificación o transesterificación = resina de poliéster hidrofóbico y dispersable en agua

Vía 2

(1) Diácido o PET + glicol multifuncional -> esterificación o transesterificación = poliéster de injerto con grupos hidroxilo a lo largo de la cadena y/o como grupos terminales

(2) Poliéster de injerto + ácidos o ésteres alifáticos -> esterificación o transesterificación = resina de poliéster hidrofóbico

(3) Poliéster hidrofóbico + monómero iónico -> esterificación o transesterificación = resina de poliéster hidrofóbico y dispersable en agua

Se utilizan las siguientes etapas en el proceso para producir la resina de la presente invención:

1. Incorporación de un grupo no polar o grupos no polares que se pueden elegir de los siguientes: ácidos grasos de tipo ácido esteárico, ácido behénico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido oleico, ácido linoleico, etc.; triglicéridos de fuentes animales o vegetales del sebo vacuno, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de cacahuete, tipo aceite de cártamo, o versiones hidrogenadas de estos, etc.; siliconas reactivas, parafinas insufladas o aceites minerales, uretanos hidrofóbicos, etc. Este grupo debe estar presente en 10-60 por ciento en peso.

2. Incorporación mediante esterificación o transesterificación de un componente o componentes hidroxilo multifuncionales tales como pentaeritritol, sorbitol, glicerol, etc. a niveles consistentes con pero no limitados a 1 a 3 veces el equivalente reactivo de los componentes del grupo 1.

3. Esterificación o transesterificación de ingredientes típicos de aquellos usados para elaborar polímeros de poliéster. Estos ingredientes se pueden elegir de tereftalato de polietileno o tereftalatos similares y/o ácidos difuncionales tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico o anhídrido combinado con alcoholes difuncionales tales como etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, propilenglicol, etc.

4. Incorporación de un grupo o grupos iónicos necesarios para dispersar la resina en agua. Los ejemplos de estos grupos son anhídrido trimelítico, anhídrido maleico, sulfosuccinato, ácido isoftálico sulfonado o sus ésteres, etc.

5. Dispersar la resina en agua que contiene una cantidad de base, si es necesario, para neutralizar los grupos ácidos colgantes.

Las etapas 1-3 se pueden llevar a cabo en cualquier orden, pero el orden de realización del proceso preferido es el que se indicó anteriormente.

Las resinas de poliéster se elaboran a menudo y preferiblemente usando un catalizador de intercambio de éster. Los catalizadores adecuados incluyen carboxilatos metálicos y compuestos organometálicos conocidos, particularmente compuestos de estaño o titanio. Los catalizadores preferidos incluyen acetato de manganeso, acetato de sodio, acetato de cinc, acetato de cobalto o acetato de calcio, titanatos de tetraalquilo, donde el alquilo es de hasta 8 átomos de carbono, así como también ácido alquil estannoico u óxidos de dialquil estaño, tal como ácido monobutil estannoico u óxido de dialquil estaño. Los catalizadores que son aun más preferidos incluyen ácido monobutil estannoico y titanato de tetrapropilo o tetrabutilo o una mezcla de los mismos.

Los productos resinosos resultantes obtenidos generalmente se absorben en soluciones acuosas relativamente

concentradas de hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o de amonio. La concentración empleada se puede determinar mediante experimentos de rutina.

Las resinas de la presente invención típicamente tienen un peso molecular en el intervalo de 500 a tanto como 50.000. Los pesos moleculares preferiblemente se encuentran en el intervalo de 1000 a 10.000. El peso molecular promedio de las resinas se determina típicamente mediante GPC o mediante mediciones de viscosidad u otros métodos conocidos en la técnica de química de polímeros.

La cantidad total de la resina de poliéster hidrofóbica y dispersable en agua en la composición de recubrimiento a base de agua según la presente invención es al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y lo más preferiblemente al menos 17 % en peso, basado en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua. La cantidad total de la resina de poliéster hidrofóbica y dispersable en agua en la composición de recubrimiento a base de agua es como máximo 50 % en peso, preferiblemente como máximo 45 % en peso y más preferiblemente como máximo 40 % en peso, basado en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua.

El término ácido graso tal como se usa a lo largo de la descripción pretende indicar un ácido carboxílico que comprende una cadena de carbono saturada o insaturada que contiene 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente que contiene 10 a 22 átomos de carbono, y lo más preferiblemente que contiene 12 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido araquidónico, ácido palmítico y ácido láurico. El ácido graso está presente en la composición de recubrimiento a base de agua en forma de una sal metálica. El metal se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en calcio, magnesio, cinc, aluminio y circonio.

La cantidad total de la sal metálica del ácido graso en la composición de recubrimiento a base de agua es como máximo 90 % en peso, preferiblemente como máximo 85% en peso, basado en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua. La cantidad total de la sal metálica del ácido graso en la composición de recubrimiento a base de agua es al menos 50 % en peso, en función del contenido de sólidos total en la composición de recubrimiento a base de agua.

Se observa que en función de la aplicación, las cantidades relativas de la resina de poliéster hidrofóbica y dispersable en agua y la sal metálica del ácido graso pueden ser variadas. Por ejemplo, se puede preferir agregar cantidades relativamente altas de una sal metálica de un ácido graso si es importante tener un recubrimiento con excelentes propiedades de liberación (p. ej., cuando se usa como un recubrimiento para materiales de envasado para sándwiches al vapor). Si es importante tener suficiente resistencia a la grasa, se puede preferir agregar cantidades relativamente bajas de una sal metálica de un ácido graso (p. ej., cuando se usa como un recubrimiento para formas de papel para panaderías).

La composición de recubrimiento a base de agua según la presente invención se puede preparar mediante la elaboración de una solución coloidal o una dispersión de la resina de poliéster dispersable en agua e hidrofóbica según la presente invención en agua, donde una base está presente en una cantidad que corresponde a entre 70 % y 130 % del número ácido de la resina, y mediante la adición de una sal metálica de un ácido graso, de modo que la resina de poliéster dispersable en agua e hidrofóbica esté presente en una cantidad de entre 10 y 50 % en peso y la sal metálica de un ácido graso esté presente en una cantidad de entre 50 y 90 % en peso, donde las cantidades están basados en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua. “Una base presente en una cantidad que corresponde a entre 70 % y 130 % del número ácido de la resina” significa que una base está presente en una cantidad de entre 70 % y 130 % del número de funcionalidades de ácido carboxílico en la resina. La sal metálica de un ácido graso se agrega preferiblemente *in situ* en forma dispersada, pre-dispersada o sólida.

La base puede ser cualquier base usada de forma convencional en este tipo de composición de recubrimiento. Sin embargo, si la composición de recubrimiento a base de agua se usa para aplicaciones de grado alimenticio, se usan bases aprobadas para utilizar con alimentos. Más preferiblemente, se usa amoníaco como la base. Como se describe, la base se usa en una cantidad de entre 70 % y 130 % de la cantidad que corresponde a una cantidad estequiométrica según el número ácido de la resina. Preferiblemente, se usa en una cantidad de entre 85 y 115 % de la cantidad estequiométrica. Lo más preferiblemente, se usa una cantidad estequiométrica.

Además de la resina de poliéster y la sal metálica del ácido graso, la composición de recubrimiento a base de agua según la presente invención puede contener componentes convencionales tales como, por ejemplo, emulsionantes, pigmentos y rellenos (funcionales), dispersantes, coloides protectores, disolventes volátiles, amortiguadores de pH, espesantes, agentes humectantes, agentes desespumantes, colorantes y reticuladores. Los ejemplos de reticuladores adecuados incluyen óxido de cinc, carbonato de amonio y circonio, melamina de urea, una resina de formaldehído de urea, y resinas de glioxal (melamina). Los ejemplos de rellenos funcionales serían talco en placas, arcilla en placas, mica, hidrotalcita o bentonita exfoliada.

La composición de recubrimiento a base de agua puede ser sensible al pH. Cuando el pH cae por debajo de 6,5, puede volverse inestable y puede producirse la formación de gel. Por lo tanto, el intervalo de pH preferido es entre 7,0 y 12 (más preferiblemente, entre 8,5 y 10). Se pueden agregar amortiguadores convencionales para controlar el pH.

Una posible desventaja de trabajar en el intervalo preferido de pH mencionado anteriormente es que la composición tiende a formar espuma en condiciones de aplicación, lo que tiene un impacto negativo en el comportamiento y la ejecutabilidad del recubrimiento. En una realización de la invención, la formación de espuma se puede reducir mediante la adición de disolventes volátiles tal como isopropanol. Estos disolventes se usan preferiblemente en una cantidad de 1,5 a 4 % en peso basado en el peso total de la composición de recubrimiento a base de agua. De manera alternativa, se pueden agregar desespumantes comercialmente disponibles tal como el desespumante Paracum D44/PDI del Dr. W. Kolb A.G. en Hedingen/Suiza. Se encontró que este desespumante particular es muy eficaz a un nivel de adición de 0,3 a 1 %. Este desespumante es un éster de ácido graso de alcoholes alcoxilados.

De manera sorprendente, se encontró que la adición de talco u otros minerales cargados con cationes como la hidrotalcita a la composición de recubrimiento a base de agua era muy eficaz en la inhibición de la formación de espuma incluso con gran agitación y en condiciones que podrían promover el encapsulamiento de aire. El nivel de adición de los aditivos anteriores a la composición de recubrimiento a base de agua se encuentra preferiblemente entre 5 y 45 % en peso de la sal metálica del ácido graso.

Los sustratos que son adecuados para ser recubiertos con la composición de recubrimiento a base de agua según la invención incluyen papel de envoltorio, papel fino, papel pergamino, cartulina, envases completos, cartón y cartón corrugado. Los sustratos pueden estar en forma de un recipiente de alimentos, recipiente tipo concha, receptáculo de alimentos, bandeja de alimentos, envoltorios de alimentos, etc. Se usan preferiblemente en la industria de la comida rápida para envasar y almacenar artículos de comida rápida tales como salchichas, pescado, pizzas, perritos calientes, hamburguesas, patatas fritas, pollo frito, sándwiches, y similares, o como cartón horneable adecuado para usar en aplicaciones de horneado.

Las composiciones de recubrimiento según la invención se pueden aplicar a un sustrato de cualquier manera convencional, p. ej., mediante enrollado, pulverización, pincelado, espolvoreado, aplicación de recubrimiento de rasqueta o varilla, recubrimiento de flujo, recubrimiento de cortina, inmersión, pulverización atomizada por aire, pulverización asistida por aire, pulverización sin aire, pulverización de grandes volúmenes a baja presión, pulverización sin aire asistida por aire, o mediante una tecnología de impresión tal como la flexografía, litografía, impresión en huecograbado u impresión offset.

La presente invención se dilucida por medio de los siguientes Ejemplos no limitativos.

Ejemplos comparativos A-D. Ensayos de adherencia del bollo.

Se recubrieron recipientes tipo concha no recubiertos a escala de laboratorio con las siguientes composiciones de recubrimiento a base de agua (6 g/m^2 peso del recubrimiento húmedo):

A. EvCote® PWR-25

B. EvCote® PWR-25 + estearato de amonio al 25 %

C. EvCote® PWR-25 + estearato de calcio al 5 % (50 % de sustancia seca)

D. EvCote® PWR-25 + Wacker E10 al 2% (aceite de silicio 35 % de sustancia seca)

EvCote® PWR-25 es la sal de amonio de un PET (tereftalato de polietileno) modificado con ácido esteárico y comercialmente disponible de AkzoNobel. El estearato de calcio también se encuentra comercialmente disponible de AkzoNobel. Se obtuvo Wacker E10 de Wacker Chemie AG en Burghausen/Alemania. Se puede obtener estearato de amonio (CAS 1002-89-7), por ejemplo, de Kemco International.

Las láminas de los recipientes tipo concha recubiertos se plegaron en su forma y se pegaron juntas de forma manual para formar los envases de pescado.

Se siguió el siguiente procedimiento de ensayo:

1. Se frieron filetes de pescado congelados durante 3 minutos, 15 segundos a 180°C y se mantuvieron tibios a 95°C hasta su uso.

2. Los bollos se sometieron a vapor en un vaporizador de bollos convencional para que luzcan frescos.

3. La mitad superior del bollo se colocó en la parte superior de la caja con la parte externa hacia abajo.

4. En la parte cortada se agregó salsa tártara.

5. Se colocó el pescado sobre la salsa tártara.

6. Se colocó una loncha de queso encima del pescado.

7. La mitad inferior del bollo se colocó encima del queso.

8. La caja se cerró y se dio vuelta y se colocó en la unidad de calentamiento a 62 °C.

9. Los recipientes tipo concha preparados de esta forma se inspeccionaron después de 10, 15 y 20 minutos. Se tomaron fotografías después de 10 min (véase la Figura 1(a)), después de 15 min (véase la Figura 1(b)), y después de 20 min (véase la Figura 1(c)).

10. Después de finalizado el tiempo, se abrió la recipiente tipo concha. El sándwich de pescado no tenía el olor del recubrimiento o del cartón.

11. Se retiró el sándwich del recipiente tipo concha y se determinó si el bollo se adhirió o no al cartón del recipiente tipo concha.

En los cuatro Ejemplos Comparativos las partes superiores de los bollos se adhirieron gravemente a las partes superiores de las cajas recubiertas, dejando un bollo con un aspecto poco atractiva (véase la Figura 1).

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplo E y ejemplo comparativo F*:* Ensayos de adherencia del bollo.

Se recubrieron recipientes tipo concha no recubiertos para sándwiches de pescado a escala de laboratorio con las siguientes composiciones de recubrimiento a base de agua (2-10 g/m^2 peso del recubrimiento húmedo):

Ejemplo	Cantidad de EvCote® PWR-25 [% seco]	Cantidad de estearato de calcio [% seco]	Número en la caja
E	43	57	2
1	33	67	3
2	25	75	4
3	18	82	5
4	11	89	6
F	0	100	7

Se ensayaron dos procedimientos estándar,

- 2 sándwiches de pescado se sometieron a vapor juntos durante 12 segundos. La parte superior del bollo se colocó en la caja y luego se aplicó salsa tártara, pescado, queso y la parte inferior del bollo y la caja se cerró y se mantuvo tibia (62°C) durante 10 minutos.
- 4 sándwiches de pescado se sometieron a vapor juntos durante 30 segundos. La parte superior del bollo se colocó en la caja y luego se aplicó salsa, pescado, queso y la parte inferior del bollo y la caja se cerró y se mantuvo tibia (62°C) durante 10 minutos.

Se inspeccionaron las cajas después de ser sometidas a vapor durante 12 segundos y después de ser sometidas a vapor durante 30 segundos.

La caja recubierta según el Ejemplo E mostró algo de adherencia del bollo en la parte inferior del sándwich de pescado y la parte superior del bollo tenía una grieta debido a la adherencia.

Las cajas recubiertas según los Ejemplos 1 y 2 solo mostraron algo de adherencia menor del bollo en la parte inferior del sándwich de pescado. La parte superior de los bollos permaneció sin cambios. La caja recubierta según el Ejemplo 3 no mostró adherencia y no se observaron manchas de grasa.

La caja recubierta según el Ejemplo 4 no mostró adherencia pero se observaron algunas manchas de grasa.

La caja recubierta según el Ejemplo Comparativo F no mostró adherencia pero había demasiadas manchas de grasa para que fuera aceptable.

Ejemplo 5: Ensayo del Kit 3M®

El ensayo del Kit 3M® fue desarrollado por 3M® para simular la penetración de grasa y aceite a través de papel o cartón tratado con fluoroquímicos (FC). Los fluoroquímicos se aplican al papel para reducir la penetración de grasas y aceites. Los fluoroquímicos no crean una película continua; en vez de eso, dependen de las diferencias en la tensión superficial para evitar la penetración de grasa y aceite. Cuando la tensión superficial del líquido es mayor que la tensión superficial del sustrato, el líquido no penetrará el sustrato sino que permanecerá como una microgota en la superficie. El papel tratado con FC puede alcanzar una tensión superficial de 18.10^{-7} N/m o menos.

Con recubrimientos de barrera, la tensión superficial del recubrimiento de superficie puede ser mayor que la tensión superficial del cartón tratado con FC. Sin embargo, la formación de una película ininterrumpida y mantener un espesor de recubrimiento mínimo en la superficie del sustrato son contribuidores importantes para el comportamiento de la barrera. Los agujeros y la difusión a través de machas delgadas en el recubrimiento (que surgen debido a la rugosidad de la superficie del sustrato o a la aplicación no uniforme del recubrimiento) contribuyen con la reducción del comportamiento de un recubrimiento con respecto a aceite y grasa.

Para este ejemplo se usó la composición de recubrimiento a base de agua según el Ejemplo 3, es decir, una composición de recubrimiento a base de agua preparada a partir de 30 % de EvCote® PWR-25 (20 % de sólidos) y 70 % de estearato de calcio (50 % de sólidos). Esta composición de recubrimiento a base de agua se aplicó en una imprenta flexográfica y una imprenta litográfica en una pasada y dos pasadas. Se realizó el ensayo de Kit como medida de la resistencia a la grasa.

Para este ensayo, se preparó una serie de soluciones mediante el mezclado de concentraciones específicas de aceite de ricino, tolueno y n-heptano. Cada solución específica tiene un valor de Kit especificado. Los valores de Kit mayores implican mayores propiedades de barrera contra la grasa y el aceite. El comportamiento de barrera contra la grasa y el aceite se mide mediante la aplicación de una gota de una solución de Kit específica a un sustrato con una pipeta. Después de 15 segundos la presencia de cualquier mancha oscura dentro del área donde se aplicó el líquido indica la penetración del líquido en el sustrato. La penetración indica el fracaso del ensayo, y el valor de Kit es menor que el de la solución específica que se aplicó. El ensayo se repite con soluciones de Kit menores hasta que no se observa penetración. La solución con el valor de Kit mayor que no exhibe oscurecimiento del sustrato se define como el valor de Kit del sustrato. Los ensayos se pueden llevar a cabo de forma inversa comenzando con soluciones de Kit menores y siguiendo con soluciones de Kit mayores hasta que se determina el punto de fallo. La penetración del líquido de ensayo se determina en parte por la tensión superficial de la superficie del sustrato. El rendimiento de barrera contra la grasa y el aceite también se puede determinar mediante la impermeabilidad de un recubrimiento de superficie.

La tabla a continuación muestra la composición de los líquidos de ensayo y la tensión superficial correspondiente.

	Aceite de ricino	Tolueno	n-Heptano	Tensión superficial
Kit#	% vol.	% vol.	% vol.	N/m
1	100	0	0	$33{,}9.10^{-3}$
2	90	5	5	$31{,}2.10^{-3}$
3	80	10	10	$28{,}8.10^{-3}$
4	70	15	15	$27{,}6.10^{-3}$
5	60	20	20	$26{,}3.10^{-3}$
6	50	25	25	$25{,}3.10^{-3}$
7	40	30	30	$24{,}8.10^{-3}$
8	30	35	35	$24{,}4.10^{-3}$
9	20	40	40	$24{,}3.10^{-3}$
10	10	45	45	24.10^{-3}
11	0	50	50	$23{,}8.10^{-3}$
12	0	45	55	$23{,}4.10^{-3}$

Los resultados de las mediciones de Kit con la composición de recubrimiento a base de agua según el Ejemplo 4 mostraron que se puede lograr un nivel de Kit suficiente de 4 a 5 con una o ambas capas de impresión.

Se evaluó el papel impreso con una o dos capas de impresión de una formulación que contiene sobre una base de sólidos 62,2 % de estearato de calcio, 15,5 % de EvCote PWRH-NT, 20,2 % de talco (Jetfine 8CF - disponible de Rio Tinto Minerals), y 2,2 % de Bodoxin AE (un biocida comercial) para determinar la resistencia a la grasa. De manera similar, se evaluó el papel impreso con una o dos capas de impresión de una formulación que contiene sobre una base de sólidos 78,2 % de estearato de calcio, 17,2 % de EvCote PWRH-NT, 2,3 % de Bodoxin AE (un biocida comercial) y 2,3 % de Paracum 44 PDI (un desespumante comercial) para determinar la resistencia a la grasa. En todos los casos se observaron valores de Kit de 4 y 5. Cuando se ensayaron con patatas fritas calientes el material del recipiente de talco mostró resistencia a la grasa levemente reducida pero todavía dentro del nivel aceptable. Sin embargo, la variante que contenía talco no exhibió espumación durante la aplicación en el equipo de impresión comercial. Se observó espumación significativa con la variante sin talco durante los ensayos en el equipo de impresión comercial. La espuma fue lo suficientemente significativa como para afectar adversamente a la ejecutabilidad del producto.

REIVINDICACIONES

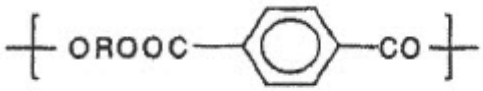
1. Una composición de recubrimiento a base de agua que comprende

(a) entre 10 y 50 % en peso de una resina de poliéster hidrofóbica y dispersable en agua que comprende un producto de reacción de 30 a 70 % en peso de un polímero de tereftalato, 5 a 40 % en peso de un compuesto con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos dos grupos hidroxilo, 1 a 20 % en peso de un compuesto con funcionalidad carboxi que tiene al menos dos grupos carboxilo y 10 a 60 % en peso de un compuesto hidrofóbico que se selecciona del grupo que consiste en una cadena lineal de C_6 - C_{24} o ácido graso ramificado o triglicéridos de los mismos, y donde el compuesto con funcionalidad hidroxilo está presente 1 a 3 veces el equivalente del resto hidrofóbico,

(b) entre 50 y 90 % en peso de una sal metálica de un ácido graso, estando basadas las cantidades en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua, y

(c) una base en una cantidad de entre 70 % y 130 % del número de grupos de ácido carboxílico en la resina.

2. Composición de recubrimiento a base de agua según la reivindicación 1, donde la resina de poliéster es una resina de poliéster dispersable en agua e hidrofóbica que comprende el producto de reacción de desechos de tereftalato de la fórmula unitaria



(1)

donde R es el residuo de un glicol alifático o cicloalifático de 2-10 carbonos o de glicol oxigenado de la fórmula $HO(C_xH_{2x}O)_nC_xH_{2x}OH$

donde x es un número entero de 2-4 y n es 1-10.

3. Composición de recubrimiento a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el ácido graso se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido araquidónico, ácido palmítico y ácido láurico.

4. Composición de recubrimiento a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el metal se selecciona del grupo que consiste en calcio, magnesio, cinc, aluminio y circonio.

5. Composición de recubrimiento a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde talco u otro mineral cargado con cationes como la hidrotalcita está presente en una cantidad de entre 10 y 45 % de la sal metálica del ácido graso.

6. Proceso para la preparación de la composición de recubrimiento a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que comprende las etapas de

preparar una solución coloidal o una dispersión de una resina de poliéster hidrofóbica y dispersable en agua que comprende un producto de reacción de 30 a 70 % en peso de un polímero de tereftalato, 5 a 40 % en peso de un compuesto con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos dos grupos hidroxilo, 1 a 20 % en peso de un compuesto con funcionalidad carboxi que tiene al menos dos grupos carboxilo, y 10 a 60 % en peso de un compuesto hidrofóbico que se selecciona del grupo que consiste en una cadena lineal de C_6 - C_{24} o ácido graso ramificado o triglicéridos de los mismos, estando presente el compuesto con funcionalidad hidroxilo de 1 a 3 veces el equivalente del resto hidrofóbico, en agua, estando presente una base en una cantidad que corresponde a entre 70 % y 130 % del número ácido de la resina, y

agregar una sal metálica de un ácido graso,

de modo que la resina de poliéster dispersable en agua e hidrofóbica esté presente en una cantidad de entre 10 y 50 % en peso y la sal metálica de un ácido graso esté presente en una cantidad de entre 50 y 90 % en peso, estando basadas las cantidades en el contenido total de sólidos en la composición de recubrimiento a base de agua.

7. Uso de una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para recubrir un sustrato para el envasado de alimentos que se selecciona del grupo que consiste en papel tal como papel de envoltorio, papel fino, papel manteca; cartulina, envases completos; cartón; y cartón corrugado.

8. Uso según la reivindicación 7 donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en un recipiente de alimentos, recipiente tipo concha, receptáculo de alimentos, bandeja de alimentos y un envoltorio de alimentos.

9. Sustrato recubierto con una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el sustrato es papel tal como papel de envoltorio, papel fino, papel pergamino; cartulina, envases completos; cartón; o cartón corrugado.

10. Sustrato recubierto según la reivindicación 9 donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en un recipiente de alimentos, recipiente tipo concha, receptáculo de alimentos, bandeja de alimentos y un envoltorio de alimentos.

Figura 1

