

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000033104
Data Deposito	30/12/2021
Data Pubblicazione	30/06/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	H	19	12

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	65	D	65	42

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	212	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	220	18

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	H	19	22

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	H	19	54

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	H	19	58

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	H	21	16

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	H	27	10

Titolo

METODO PER MIGLIORARE LE PROPRIETA? DI BARRIERA DI UN SUBSTRATO DI CARTA

METODO PER MIGLIORARE LE PROPRIETA' DI BARRIERA DI UN SUBSTRATO DI CARTA

CAMPO TECNICO

La presente invenzione riguarda un metodo per rivestire un substrato di carta per
5 fornire a detto substrato di carta migliorate proprietà di barriera.

STATO DELL'ARTE

Nell'industria della carta e degli imballaggi, le composizioni di rivestimento di barriera
vengono utilizzate per migliorare le proprietà di barriera (come la resistenza all'acqua
e/o all'olio) dei substrati di carta. Tradizionalmente, le composizioni di rivestimento di
10 barriera sono basate su polimeri filmogeni derivati da risorse fossili.

Negli ultimi anni c'è un crescente interesse nell'aumentare il contenuto di derivazione
biologica delle composizioni di rivestimento di barriera senza influenzare
negativamente le proprietà di barriera del substrato di carta rivestito. Ciò si può
ottenere introducendo composti derivati da risorse rinnovabili, come ad esempio
15 polisaccaridi o loro derivati.

US 9,950,502 riguarda una confezione di carta o cartone prodotta almeno in parte
da carta contaminata da olio minerale, in cui la confezione comprende almeno uno
strato di barriera ottenuto applicando una dispersione polimerica acquosa
comprendente almeno un copolimero ottenuto mediante polimerizzazione in
20 emulsione di: (a) uno o più monomeri principali che sono C₁-C₄ alchil (met)acrilati, (b)
da 0.1 a 5 % in peso di uno o più monomeri acidi, (c) 0-20 % in peso di acrilonitrile e
(d) da 0 a 10 % in peso di un ulteriore monomero diverso dai monomeri da (a) a (c), in
cui una temperatura di transizione vetrosa del copolimero è nell'intervallo da +10 a

+45° C e in cui la polimerizzazione in emulsione viene condotta in un mezzo acquoso comprendente un composto carboidrato.

WO 2017/115009 descrive una composizione di rivestimento di barriera a base acquosa contenente alcol polivinilico, un plastificante, un alchenilchetene dimero, un
5 agente gelificante, un riempitivo e un polimero acquoso ottenibile mediante (co)polimerizzazione di una miscela monomerica etilenicamente insatura, eventualmente in presenza di fino al 40% in peso di amido degradato avente un peso molecolare Mn da 500 a 10.000.

Nell'industria della carta e dell'imballaggio esiste ancora la necessità di aumentare
10 ulteriormente il contenuto di derivazione biologica delle composizioni di rivestimento di barriera senza influenzare negativamente le proprietà di barriera del substrato di carta rivestita.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

È quindi oggetto della presente invenzione un metodo per migliorare le proprietà di
15 barriera di un substrato di carta comprendente:

- i) fornire un substrato di carta;
- ii) applicare al substrato di carta una composizione di rivestimento di barriera a base acquosa avente un contenuto di solidi dal 10 al 55% in peso e comprendente dal 50 al 95% in peso di una dispersione acquosa di un polimero avente un contenuto
20 di solidi dal 20 al 50% in peso e ottenuta mediante polimerizzazione in emulsione di:
 - a) dallo 0 al 40% in peso di almeno un monomero etilenicamente insaturo scelto tra stirene o stirene sostituito,

b) dal 15 al 55% in peso di almeno un monomero etilenicamente insaturo
scelto tra C₁-C₁₀-alchil (met)acrilati o cicloalchil (met)acrilati,

in assenza di monomeri acidi etilenicamente insaturi e in presenza di

c) dal 45 all'80% in peso di amido degradato avente peso molecolare M_n da
5 500 a 30.000 Da,

dove le quantità percentuali di (a), (b) e (c) sono riferite alla somma di
(a)+(b)+(c).

Con l'espressione "in assenza di monomeri acidi etilenicamente insaturi" si intende
che nella polimerizzazione non viene impiegato nessun monomero etilenicamente
10 insaturo recante un gruppo carbossilico o solfonico.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Preferibilmente, il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di
carta comprende:

i) fornire un substrato di carta;
15 ii) applicare al substrato di carta una composizione di rivestimento di barriera a base
acquosa avente un contenuto di solidi dal 20 al 45 % in peso e comprendente dal
70 al 90% in peso di una dispersione acquosa di un polimero avente un contenuto
di solidi dal 20 al 50% in peso e ottenuta mediante polimerizzazione in emulsione
di:

20 a) dallo 0 al 40% in peso di almeno un monomero etilenicamente insaturo
scelto tra stirene o stirene sostituito,

b) dal 15 al 55% in peso di almeno un monomero etilenicamente insaturo
scelto tra C₁-C₁₀-alchil (met)acrilati o cicloalchil (met)acrilati,

in assenza di monomeri acidi etilenicamente insaturi e in presenza di

c) dal 50 all'70% in peso di amido degradato avente peso molecolare M_n da

500 a 20.000 Da,

dove le quantità percentuali di (a), (b) e (c) sono riferite alla somma di

5 (a)+(b)+(c).

Secondo l'invenzione, il monomero etilenicamente insaturo a) è scelto tra stirene o stirene sostituito. Esempi adatti di stirene sostituito sono α -metilstirene, orto-, meta-

o para-metilstirene, orto-, meta- o para-etilstirene, o,p-dimetilstirene, o,p-dietilstirene, isopropilstirene, o-metil-p-isopropilstirene, α -butilstirene, 4-n-

10 butilstirene o 4-n-decilstirene. Preferibilmente a) è stirene.

Secondo l'invenzione, il monomero etilenicamente insaturo b) è scelto tra C_1 - C_{10} alchil (met)acrilati o cicloalchil (met)acrilati.

C_1 - C_{10} alchil (met)acrilati adatti includono metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, n-butil acrilato, n-butil

15 metacrilato, iso-butil acrilato, iso-butil metacrilato, tert-butil acrilato, tert-butil metacrilato, 2-etilesil metacrilato, 2-etilesil acrilato o loro miscele.

Cicloalchil (met)acrilati adatti possono includere, per esempio, cicloesil (met)acrilato, metil cicloesil (met)acrilato, diidrodiciclopentadienil (met)acrilato, trimetilcicloesil (met)acrilato, t-butil cicloesil (met)acrilato o loro miscele. Cicloalchil(met)acrilati

20 preferiti sono cicloesil metacrilato o cicloesil acrilato.

Preferibilmente b) è almeno uno scelto tra etil acrilato, butil acrilato o cicloesil metacrilato.

Secondo l'invenzione, c) è amido degradato avente un peso molecolare M_n compreso tra 500 e 30.000 Da, preferibilmente tra 500 e 20.000 Da. Detto amido degradato è ottenuto dalla degradazione di amido naturale o amido modificato chimicamente. Amidi naturali adatti includono amido di patate, frumento, mais, riso o
5 tapioca. Sono adatti anche amidi modificati chimicamente, come ad esempio idrossiil amido, idrossipropil amido o amido fosfato.

La degradazione degli amidi può essere effettuata per via enzimatica, ossidativa o idrolitica per azione di acidi o basi. Amidi degradati sono disponibili in commercio. Tali amidi degradati possono subire un'ulteriore degradazione, ad esempio mediante
10 trattamento con acqua ossigenata, prima o dopo l'inizio della polimerizzazione.

Il peso molecolare medio dell'amido degradato può essere determinato ad esempio mediante cromatografia a permeazione di gel, previa calibrazione con pullulani standard.

I monomeri etilenicamente insaturi a) e b) sono scelti in modo tale che la temperatura
15 di transizione vetrosa teorica (T_g) del polimero ottenuto sia maggiore di $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e minore di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferibilmente maggiore di $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e minore di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura di transizione vetrosa teorica (T_g) può essere calcolata utilizzando l'equazione di Fox (vedi T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

20 dove x_1 , x_2 e x_n sono le frazioni in massa dei diversi monomeri 1,2, n e T_{g1} , T_{g2} , T_{gn} rappresentano le temperature di transizione vetrosa reali in Kelvin dei corrispondenti omopolimeri. I valori effettivi di T_g degli omopolimeri sono note ed elencate, ad

esempio, in J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 4a ed., J. Wiley, New York, 2004.

La polimerizzazione viene solitamente condotta a temperature da 30 a 110°C, preferibilmente da 50 a 100°C.

- 5 Possono essere usati processi di iniziazione termica o redox. Possono essere usati iniziatori di radicali liberi convenzionali come, per esempio, perossido di idrogeno, t-butil idroperossido, t-amil idroperossido, persolfati di metalli alcalini o di ammonio e iniziatori azo come 4,4'-azobis(acido 4-cianopentanoico), e 2,2'-azobisisobutirronitrile ("AIBN"), tipicamente a un livello dallo 0,01% al 3,0% in peso,
- 10 riferito al peso totale dei monomeri. Sistemi redox che utilizzano gli stessi iniziatori accoppiati con un idoneo riducente come, ad esempio, sodio solfossilato formaldeide, sodio idrosolfito, acido isoascorbico, idrossilammina solfato e sodio bisolfito possono essere utilizzati a livelli simili, eventualmente in combinazione con ioni metallici come, ad esempio, ferro e rame, eventualmente comprendenti anche
- 15 agenti complessanti per il metallo. Trasferitori di catena come i mercaptani possono essere usati per abbassare il peso molecolare dei polimeri. Possono essere impiegate tecniche per ridurre i monomeri residui come, per esempio, sottoporre la miscela di reazione a distillazione in corrente vapore, lunghi tempi di maturazione e ulteriori aggiunte di iniziatori radicalici.
- 20 La composizione acquosa di rivestimento di barriera dell'invenzione può inoltre contenere additivi usuali nel campo del rivestimento della carta, come pigmenti, addensanti, agenti antiblocking, coloranti, agenti di controllo del flusso o antischiuma.

Pigmenti adatti includono, per esempio, pigmenti di sali metallici come, per esempio, solfato di calcio, solfato di alluminato di calcio, solfato di bario, carbonato di magnesio e carbonato di calcio. Il carbonato di calcio può essere carbonato di calcio naturale macinato, carbonato di calcio precipitato, calce o gesso. Ulteriori pigmenti adatti
5 includono, per esempio, silice, allumina, idrato di alluminio, silicati, biossido di titanio, ossido di zinco, caolino, terre argillose, talco o biossido di silicio.

L'applicazione sul substrato di carta della composizione acquosa di rivestimento di barriera dell'invenzione può essere effettuata, ad esempio, mediante rivestimento con rulli, rivestimento con spray, rivestimento a velo, rivestimento a lama,
10 rivestimento a immersione, rivestimento a rotocalco, rivestimento a rotocalco diretto inverso, rivestimento ad asta, rivestimento a lama con punta morbida, rivestimento a getto e/o loro combinazioni.

La presente invenzione è ulteriormente illustrata dai seguenti esempi.

ESEMPI

15 Esempio comparativo 1

74 g di una destrina da amido di patate (Tackidex® C172Y, disponibile in commercio da Roquette) sono stati dispersi sotto agitazione in 240 g di acqua demineralizzata in un reattore di vetro da 1 L con camicia di raffreddamento/riscaldamento sotto atmosfera di azoto. La destrina è stata sciolta riscaldando la miscela a 85°C; dopo che
20 la dissoluzione della destrina è stata completata, nel reattore sono stati aggiunti 0,02 g di soluzione acquosa di solfato ferroso (II) eptaidrato sciolto in una piccola quantità di acqua. Dopo 15 minuti sono stati aggiunti 3,0 g di perossido di idrogeno al 35%. Dopo 60 minuti, la degradazione della destrina era completa. Quindi sono state

avviate le alimentazioni dell'emulsione di monomeri e dell'iniziatore. In 120 minuti sono stati alimentati 80 g di acqua, 0,6 g di sodio laurilsolfato, 130 g di n-butil acrilato e 70 g di stirene. 23 g di soluzione al 12% di perossido di idrogeno sono stati alimentati simultaneamente con l'alimentazione del monomero nell'arco di 120 minuti. La
5 temperatura del reattore è stata mantenuta a 85°C durante le alimentazioni e per ulteriori 60 minuti per la post-polimerizzazione. Quindi la miscela è stata raffreddata a 40°C, poi si è proceduto con la regolazione del pH a 8 con soluzione diluita di idrossido di ammonio e il raffreddamento a temperatura ambiente. La filtrazione è stata eseguita utilizzando un tessuto filtrante da 50 µm. Si ottiene una dispersione
10 finemente suddivisa con un contenuto di solidi del 41%.

La temperatura di transizione vetrosa teorica (T_g) del polimero, calcolata sulla base dei monomeri etilenicamente insaturi utilizzati, è di -17°C.

Esempio 2

200 g di una destrina da amido di patate (Tackidex® C172Y, disponibile in commercio
15 da Roquette) sono stati dispersi sotto agitazione in 390 g di acqua demineralizzata in un reattore di vetro da 1 L con camicia di raffreddamento/riscaldamento sotto atmosfera di azoto. La destrina è stata sciolta riscaldando la miscela a 85°C; dopo che la dissoluzione della destrina è stata completata, nel reattore sono stati aggiunti 0,05 g di soluzione acquosa di solfato ferroso (II) eptaidrato sciolto in una piccola quantità
20 di acqua. Dopo 15 minuti sono stati aggiunti 8,15 g di perossido di idrogeno al 35%. Dopo 60 minuti, la degradazione della destrina era completa. Quindi sono state avviate le alimentazioni dell'emulsione di monomeri e dell'iniziatore. In 120 minuti sono stati alimentati 80 g di acqua, 0,6 g di sodio laurilsolfato, 130 g di n-butil acrilato

e 70 g di stirene. 23 g di soluzione al 12% di perossido di idrogeno sono stati alimentati simultaneamente con l'alimentazione dei monomeri nell'arco di 120 minuti. La temperatura del reattore è stata mantenuta a 85°C durante le alimentazioni e per ulteriori 60 minuti per la post-polimerizzazione. Quindi la miscela è stata raffreddata a 40°C, poi si è proceduto con la regolazione del pH a 8 con soluzione diluita di idrossido di ammonio e raffreddamento a temperatura ambiente. La filtrazione è stata eseguita utilizzando un tessuto filtrante da 50 µm. Si ottiene una dispersione finemente suddivisa con un contenuto di solidi del 41%.

La temperatura di transizione vetrosa teorica (T_g) del polimero, calcolata sulla base dei monomeri etilenicamente insaturi utilizzati, è di -17°C.

Esempio 3

415 g di una destrina da amido di patate (Tackidex® C172Y, disponibile in commercio da Roquette) sono stati dispersi sotto agitazione in 800 g di acqua demineralizzata in un reattore di vetro da 1 L con camicia di raffreddamento/riscaldamento sotto atmosfera di azoto. La destrina è stata sciolta riscaldando la miscela a 85°C; dopo che la dissoluzione della destrina è stata completata, nel reattore sono stati aggiunti 0,11 g di soluzione acquosa di solfato ferroso (II) eptaidrato sciolto in una piccola quantità di acqua. Dopo 15 minuti sono stati aggiunti 17 g di acqua ossigenata al 35%. Dopo 60 minuti, la degradazione della destrina era completa. Quindi sono state avviate le alimentazioni dell'emulsione di monomeri e dell'iniziatore. In 120 minuti sono stati alimentati 80 g di acqua, 0,6 g di sodio laurilsolfato, 130 g di n-butil acrilato e 70 g di stirene. 23 g di soluzione al 12% di perossido di idrogeno sono stati alimentati simultaneamente con l'alimentazione del monomero durante 120 min. La

temperatura del reattore è stata mantenuta a 85°C durante le alimentazioni e per ulteriori 60 minuti per la post-polimerizzazione. Quindi la miscela è stata raffreddata a 40°C, poi si è proceduto con la regolazione del pH a 8 con soluzione diluita di idrossido di ammonio e il raffreddamento a temperatura ambiente. La filtrazione è stata eseguita utilizzando un tessuto filtrante da 50 µm. Si ottiene una dispersione finemente suddivisa con un contenuto di solidi del 38%.

La temperatura di transizione vetrosa teorica (T_g) del polimero, calcolata sulla base dei monomeri etilenicamente insaturi utilizzati, è di -17°C.

Esempio 4

200 g di una destrina da amido di patate (Tackidex® C172Y, disponibile in commercio da Roquette) sono stati dispersi sotto agitazione in 390 g di acqua demineralizzata in un reattore di vetro da 1 L con camicia di raffreddamento/riscaldamento sotto atmosfera di azoto. La destrina è stata sciolta riscaldando la miscela a 85°C; dopo che la dissoluzione della destrina è stata completata, nel reattore sono stati aggiunti 0,05 g di soluzione acquosa di solfato ferroso (II) eptaidrato sciolto in una piccola quantità di acqua. Dopo 15 minuti sono stati aggiunti 8,15 g di perossido di idrogeno al 35%. Dopo 60 minuti, la degradazione della destrina era completa. Quindi sono state avviate le alimentazioni dell'emulsione di monomeri e dell'iniziatore. In 120 minuti si alimentano 80 g di acqua, 0,6 g di sodio laurilsolfato, 200 g di etil acrilato. 23 g di soluzione al 12% di perossido di idrogeno sono stati alimentati simultaneamente con l'alimentazione del monomero durante 120 min. La temperatura del reattore è stata mantenuta a 85°C durante le alimentazioni e per ulteriori 60 minuti per la post-polimerizzazione. Quindi la miscela è stata raffreddata a 40°C, poi si è proceduto con

la regolazione del pH a 8 con soluzione diluita di idrossido di ammonio e raffreddamento a temperatura ambiente. La filtrazione è stata eseguita utilizzando un tessuto filtrante da 50 µm. Si ottiene una dispersione finemente suddivisa con un contenuto di solidi del 41%.

- 5 La temperatura di transizione vetrosa teorica (T_g) del polimero, calcolata sulla base dei monomeri etilenicamente insaturi utilizzati, è di $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Esempio 5

- 200 g di una destrina da amido di patate (Tackidex® C172Y, disponibile in commercio da Roquette) sono stati dispersi sotto agitazione in 390 g di acqua demineralizzata in
- 10 un reattore di vetro da 1 L con camicia di raffreddamento/riscaldamento sotto atmosfera di azoto. La destrina è stata sciolta riscaldando la miscela a 85°C ; dopo che la dissoluzione della destrina è stata completata, nel reattore sono stati aggiunti 0,05 g di soluzione acquosa di solfato ferroso (II) eptaidrato sciolto in una piccola quantità di acqua. Dopo 15 minuti sono stati aggiunti 8,15 g di perossido di idrogeno al 35%.
- 15 Dopo 60 minuti, la degradazione della destrina era completa. Quindi sono state avviate le alimentazioni dell'emulsione di monomeri e dell'iniziatore. In 120 minuti sono stati alimentati 80 g di acqua, 0,6 g di sodio laurilsolfato, 130 g di etil acrilato e 70 g di cicloesil metacrilato. 23 g di soluzione al 12% di perossido di idrogeno sono stati alimentati simultaneamente con l'alimentazione del monomero durante 120 min. La
- 20 temperatura del reattore è stata mantenuta a 85°C durante le alimentazioni e dopo 60 minuti per la post-polimerizzazione. Quindi la miscela è stata raffreddata a 40°C , poi si è proceduto con la regolazione del pH a 8 con soluzione diluita di idrossido di ammonio e il raffreddamento a temperatura ambiente. La filtrazione è stata eseguita

utilizzando un tessuto filtrante da 50 μm . Si ottiene una dispersione finemente suddivisa con un contenuto di solidi del 41%.

La temperatura di transizione vetrosa teorica (T_g) del polimero, calcolata sulla base dei monomeri etilenicamente insaturi utilizzati, è di 8 °C.

5 Prove applicative

Le dispersioni acquose di polimeri preparate negli esempi precedenti sono state miscelate con una quantità appropriata di addensanti per preparare composizioni acquose di rivestimento di barriera.

Le composizioni acquose di rivestimento di barriera ottenute sono state applicate ad
10 un peso del rivestimento di 5,5 g/m^2 su un substrato di carta avente una grammatura di 48 g/m^2 .

Sono state valutate la resistenza all'acqua e agli oli dei substrati di carta rivestita.

La resistenza all'acqua liquida è stata testata utilizzando il metodo Cobb, come descritto dal metodo TAPPI T 441-om. Il tempo di prova è stato di 600 s. Questo
15 metodo determina la quantità di acqua liquida assorbita dalla carta o dal cartone in un tempo specifico in condizioni standardizzate.

La capacità di assorbimento degli oli è stata testata utilizzando il metodo KIT, secondo il metodo di prova TAPPI UM 557. In questo test sul substrato di carta vengono applicate soluzioni numerate (da 1 a 16) con idrofobicità crescente. La soluzione con
20 il numero più alto che non macchia la superficie è riportata come risultato del test KIT.

La tabella 1 riporta il contenuto di amido degradato (componente c)) e i risultati del test di Cobb e del KIT test per ciascun esempio.

Tabella 1

Esempi	Contenuto di c) (% in peso)	Test di Cobb (g/m ²)	KIT test
CE 1*	25	26	16
2	50	26	15
3	65	27	16
4	50	26	16
5	50	27	15

*Comparativo

I risultati riportati in Tabella 1 mostrano che l'aumento della quantità del componente c) (cioè, amido degradato, che è noto per fornire rivestimenti con scarsa resistenza all'acqua) consente sorprendentemente di ottenere una composizione di barriera acquosa con elevata resistenza agli olii senza influenzare negativamente la resistenza all'acqua del substrato di carta.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta comprendente:
 - i) fornire un substrato di carta;
 - ii) applicare al substrato di carta una composizione di rivestimento di barriera a base acquosa avente un contenuto di solidi dal 10 al 55% in peso e comprendente dal 50 al 95% in peso di una dispersione acquosa di un polimero avente un contenuto di solidi dal 20 al 50% in peso e ottenuta mediante polimerizzazione in emulsione di:
 - a) dallo 0 al 40% in peso di almeno un monomero etilenicamente insaturo scelto tra stirene o stirene sostituito,
 - b) dal 15 al 55% in peso di almeno un monomero etilenicamente insaturo scelto tra C1-C10-alchil (met)acrilati o cicloalchil (met)acrilati,in assenza di monomeri acidi etilenicamente insaturi e in presenza di
 - c) dal 50 all'70% in peso di amido degradato avente peso molecolare M_n da 500 a 20.000 Da,dove le quantità percentuali di (a), (b) e (c) sono riferite alla somma di (a)+(b)+(c).
2. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove la quantità di c) è dal 50 al 70 % by in peso.
3. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove l'amido degradato ha un peso molecolare M_n tra 500 e 20,000 Da.

4. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove a) è stirene.
5. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove b) è almeno uno scelto tra etil acrilato, butil acrilato o cicloesil metacrilato.
6. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove la composizione di rivestimento di barriera a base acquosa comprende dal 70 al 90 % in peso della dispersione acquosa del polimero.
7. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove la dispersione acquosa del polimero ha un contenuto di solidi dal 25 al 45 % in peso.
8. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove la composizione di rivestimento di barriera a base acquosa ha un contenuto di solidi dal 20 al 45 % in peso.
9. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo la rivendicazione 1, dove la composizione di rivestimento di barriera a base acquosa contiene inoltre pigmenti, addensanti, agenti antiblocking, coloranti, agenti di controllo del flusso o antischiuma.
10. Il metodo per migliorare le proprietà di barriera di un substrato di carta secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9 in cui i monomeri etilenicamente insaturi a) e b) sono scelti in modo tale che la temperatura di transizione vetrosa teorica

(T_g) del polimero da essi ottenuto sia maggiore di -30 °C e minore di 20 °C, preferibilmente maggiore di -30 °C e minore di 10 °C.