



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 247**

51 Int. Cl.:
D21H 19/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04016450 .1**

86 Fecha de presentación : **13.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1498544**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Uso de recubrimientos de polímeros para la mejora de las propiedades de barrera de substratos celulósicos.**

30 Prioridad: **16.07.2003 US 620654**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2007

73 Titular/es: **AIR PRODUCTS POLYMERS, L.P.**
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US

72 Inventor/es: **Rabasco, John Joseph;**
Jones, Ronald Bernal;
Daniels, Christian Leonard;
Bott, Richard Henry y
Halat, John Joseph

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 278 247 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de recubrimientos de polímeros para la mejora de las propiedades de barrera de substratos celulósicos.

5 **Antecedentes de la invención**

Es bien conocido en la técnica el hecho de que los productos celulósicos, tal como papel no tratado, son permeables al agua y a otros líquidos acuosos y no acuosos. Por ello, ha sido práctica habitual recubrir o tratar el papel y otros productos celulósicos con diversos recubrimientos, tales como ceras, polímeros, fluorocarbonos y similares, a efectos de dotarlos de propiedades de barrera y resistencia a diversos líquidos, tales como agua, aceite, grasa, disolventes, etc. Este tipo de substratos de papel, cartón y cartón para cajas, recubiertos o tratados, se utilizan para embalaje de alimentos y envoltorios de alimentos, contenedores de alimentos y otros substratos de papel diversos que están en contacto con alimentos. Los desarrollos recientes de grado de substrato celulósico para embalar o contener alimentos con alto contenido en grasa/aceite, tal como aplicaciones de comida rápida y microondas, requieren el recubrimiento del substrato celulósico a efectos de impedir que los fluidos, tales como aceites y/o grasas calientes, penetren a través del substrato celulósico y manchen la parte exterior del embalaje. Además, estos recubrimientos también deben impedir la penetración de fluidos a través de los substratos celulósicos durante la vida útil de los alimentos embalados, que pueden ser sometidos a temperaturas elevadas en los almacenes y/o contenedores de transporte.

Los productos de papel repelentes del agua, tal como el cartón que se utiliza en el embalaje de carnes, frutas y verduras, recubiertos con polietileno y ceras, resultan difíciles de volver a convertirlos nuevamente en pasta de papel. Los recubrimientos tienden a mantener las fibras unidas. Frecuentemente, las partículas de los recubrimientos se adhieren a los equipos de envío de papel, prensas de alambre y secadores. Además, muchos productos de papel con recubrimiento de barrera para el embalaje de productos alimentarios y similares se vuelven pegajosos, provocando que las láminas de papel recubierto apiladas o contiguas formen bloques o se adhieran entre sí.

Los substratos celulósicos utilizados para el embalaje de alimentos, tal como en aplicaciones de comida rápida y microondas, deben ser flexibles, dado que frecuentemente el material se dobla, se corta o se envuelve durante su conversión en el contenedor final. Los recubrimientos de barrera para estos substratos celulósicos deben proteger las fibras de celulosa en dichos pliegues, cortes o envoltorios, a efectos de impedir el efecto de capilaridad de aceites, grasas y otros líquidos a través del substrato. Los fluorocarbonos consiguen esto disminuyendo la energía superficial de las fibras. Muchos recubrimientos de emulsión de polímeros no consiguen proteger el pliegue o línea de corte debido a que las láminas de polímero se rompen cuando se someten a estos esfuerzos. Los recubrimientos de emulsión de polímeros según la presente invención son únicos por el hecho de que su flexibilidad permite que el recubrimiento se extienda sobre el pliegue o línea de corte e impida que los líquidos avancen por efecto de capilaridad a través del substrato.

Las patentes representativas que ilustran la técnica anterior en el ámbito de los productos de papel con recubrimiento de barrera incluyen las siguientes:

La patente USA 5.897.411 da a conocer papel y cartón para su utilización en operaciones de embalaje, por ejemplo, embalajes de alimentos que han sido recubiertos con una capa de barrera contra el vapor de agua que puede reconvertirse en pasta de papel, que comprende un látex de resina y un componente hidrofóbico con una estructura laminar. Entre los ejemplos se incluyen poliestireno, estireno-acrilonitrilo, butadieno-estireno carboxilado, etileno/cloruro de vinilo y similares. Entre los ejemplos de componentes hidrofóbicos con una estructura laminar se incluyen mica, talco, sílice, etc.

La patente USA 6.066.379 da a conocer un cartón repelente del agua que puede volver a convertirse nuevamente en pasta de papel, que incorpora un recubrimiento acuoso que contiene una mezcla de matriz de polímeros/cera/pigmento como barrera, como mejora con respecto a un cartón recubierto con cera. El recubrimiento repelente de agua de la lámina incluye pigmentos, cera y una matriz de polímeros de cadenas de polímero reticuladas iónicamente a través de grupos carboxílicos colgantes, tal como látex de butadieno-estireno carboxilado.

La patente USA 5.876.815 da a conocer un producto laminado que presenta una repelencia mejorada a grasas, aceites, ceras y disolventes, así como propiedades mejoradas de adherencia y capacidad de ser impreso. El laminado comprende un substrato de papel, es decir, la cara superior, por lo menos, de una capa de un fluoruro que contiene residuos de polímeros, por lo menos, sobre una superficie del substrato y, por lo menos, una capa que comprende un látex, por lo menos, sobre una capa de fluoruro que contiene una capa de grupos de polímeros. Los ejemplos de látex incluyen copolímeros estireno/ácido acrílico, etileno/acetato de vinilo (Airflex 100HS), etileno/cloruro de vinilo, acetato de vinilo/ácido acrílico, etc.

La patente WO 02/14426 A1 da a conocer productos de papel resistentes a la grasa que incorporan una formulación de barrera que no contiene fluorocarbonos. La formulación también es útil como recubrimiento o tratamiento para conferir propiedades de liberación a un substrato subyacente sin la utilización de silicón. La formulación contiene alcohol polivinílico y una melamina de ácidos grasos y ceras de parafinas.

La patente USA 5.989.724 da a conocer una pasta de papel reciclable y que puede volver a convertirse nuevamente en pasta de papel, recubierta sobre una superficie con un recubrimiento de base y, por lo menos, un recubrimien-

to adicional por encima del recubrimiento de base. Ambos recubrimientos se basan en polímeros tales como ácido acrílico, etileno-acetato de vinilo, acetato de polivinilo y similares. A diferencia de las láminas de polietileno y los recubrimientos de cera, los recubrimientos descritos pueden volver a convertirse nuevamente en pasta de papel.

- 5 La patente USA 3.436.363 da a conocer un procedimiento por lotes y un procedimiento continuo para la polimerización de etileno en presencia de un ácido carboxílico de etenoide monobásico o polibásico insaturado polimerizable, o ácido sulfónico y agua. Los ácidos de etenoide polimerizables representativos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico y similares. El nivel de sólidos de las emulsiones de polímeros está comprendido aproximadamente entre 25 y 30% en peso. Se da a conocer que las emulsiones son útiles para recubrimiento de papel,
10 acabado textil, pulidos y recubrimientos superficiales.

Breve descripción de las características de la invención

15 La presente invención se refiere a una mejora en productos celulósicos, tales como productos de papel o cartón, a los que se aplica un recubrimiento de barrera que proporciona una barrera contra el vapor de agua, aceite, grasas, disolventes, agua y otros fluidos acuosos y no acuosos. La mejora consiste en un polímero de etileno-acetato de vinilo polimerizado en emulsión como dicho recubrimiento, presentando dicho polímero:

20 (a) un punto de fusión cristalino (T_m) comprendido entre 35 y 110°C, preferentemente entre 50 y 90°C, medido a una velocidad de transferencia de calor de 20°C/minuto; y

(b) un módulo de tracción en almacenamiento, por lo menos, de 1×10^5 dinas/cm², a 115°C medido a 6,28 rad/s.

25 Además, estos polímeros deben tener (c) un calor de fusión cristalino (H_f) comprendido entre 5 y 100 Joules por gramo (J/g), preferentemente entre 15 y 70 J/g; (d) una temperatura de transición vítrea (T_g) comprendida entre aproximadamente +25°C y aproximadamente -35°C, y (e) no ser bloqueantes a temperaturas de aproximadamente 50°C.

Mediante la presente invención pueden alcanzarse ventajas significativas, incluyendo:

30 capacidad de proporcionar un procedimiento directo de preparación de composiciones celulósicas que contienen recubrimiento de barrera, las cuales no requieren fluoroquímicos;

35 capacidad de producir productos de papel y cartón que pueden utilizarse en microondas y son resistentes a aceites y grasas calientes;

capacidad de utilizar un procedimiento de recubrimiento en húmedo a efectos de fabricar papel y cartón con propiedades de barrera; y

40 capacidad de proporcionar productos de cartón que pueden volver a convertirse nuevamente en pasta de papel, a diferencia de papel y cartón de polietileno, que no pueden volver a convertirse nuevamente en pasta de papel y deben eliminarse en vertedero.

Descripción detallada de la invención

45 Las emulsiones de polímeros de etileno-acetato de vinilo basadas en agua, según la presente invención, están basadas en acetato de vinilo y etileno, con un nivel de unidades polimerizadas de acetato de vinilo comprendido entre 15 y 90% en peso del polímero, y el nivel de unidades polimerizadas de etileno comprendido entre 10 y 85% en peso; preferentemente, entre 25 y 80 por ciento en peso de acetato de vinilo y entre 20 y 75% en peso de etileno; y
50 de la forma más preferente, entre 35 y 75% en peso de acetato de vinilo y entre 25 y 65% en peso de etileno. Otra realización de la presente invención son emulsiones de polímeros de acetato de vinilo-etileno basadas en agua, en las que el polímero está comprendido por 30 a 50% en peso de acetato de vinilo y 50 a 70% en peso de etileno.

55 Un componente adicional para mejorar consistentemente las propiedades de barrera de los polímeros de acetato de vinilo-etileno reside en la incorporación de un ácido carboxílico o un componente autoreticulante. Los ácidos carboxílicos incluyen ácidos alquenoicos C₃-C₁₀, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido isocrotonico, y ácidos alquenoídicos C₄-C₁₀ alfa y beta insaturados, tal como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. Los monómeros reticulantes incluyen N-metilacrilamida (NMA), una mezcla de NMA y acrilamida, típicamente en una relación 50/50, frecuentemente designada MAMD; acrilamidobutiraldehído, dimetilacetal dietil
60 acetal, ácido acrilamidoglicólico, metilacrilamidoglicolato metil éter, isobutilmetilol acrilamida y similares. NMA y MAMD son los reticulantes seleccionados y son los de elección comercial. Típicamente, estos ácidos y monómeros autoreticulantes se incorporan en una cantidad comprendida entre 0,2 y 10% en peso, y preferentemente entre 0,5 y 5% en peso. Los polímeros a título de ejemplo para aplicaciones de barrera tienen un contenido en acetato de vinilo comprendido entre 25 y 80%, un contenido en etileno comprendido entre 20 y 75%, y un nivel de ácido carboxílico o
65 monómero autoreticulante comprendido entre 0 y 5% en peso del polímero.

Otros monómeros etilénicamente insaturados que pueden utilizarse para la copolimerización en emulsión con acetato de vinilo-etileno incluyen, sin limitarse a los mismos, ésteres alquil vinílicos C₁ a C₁₅, cloruro de vinilo, un alquil

ES 2 278 247 T3

5 acrilato C₁ a C₁₅ o un alquil metacrilato C₁ a C₁₅, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, un hidroxialquil (met)acrilato C₁ a C₆, tal como hidroxietil (met)acrilato e hidroxipropil (met)acrilato, un alquil maleato C₁ a C₁₅, alquil fumarato C₁ a C₁₅, ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, vinil sulfonato de sodio, 2-acrilamido-2-metil propano sulfonato, y mezclas
5 de los mismos; monómeros mono-olefínicamente insaturados con contenido en nitrógeno, particularmente nitrilos y amidas. Los monómeros pueden incorporarse en cantidades mínimas, por ejemplo, entre 0 y aproximadamente el 10% en peso, preferentemente menor del 5% en peso del polímero.

10 Se ha descubierto que, en el desarrollo por polimerización en emulsión de polímeros de acetato de vinilo-etileno para aplicaciones de barrera, la concentración de acetato de vinilo y etileno en el polímero no sólo es responsable de su utilización como recubrimiento de barrera. Se ha descubierto que se requiere un nivel suficiente de segmentos amorfos de polímero de etileno-acetato de vinilo a efectos de proporcionar adhesión y flexibilidad a un sustrato, y un nivel suficiente de segmentos cristalinos de polímero de etileno a efectos de proporcionar el equilibrio adecuado de características de barrera y propiedad no bloqueante. Los segmentos de etileno polimerizados provocan cristalinidad
15 de etileno en el polímero.

Las zonas de polietileno cristalino en el polímero dotan al mismo de una T_m y un H_f. También se ha descubierto que, modificando el equilibrio entre zonas de etileno-vinil acetato amorfo y zonas de etileno cristalino en el polímero, puede generarse una serie de dispersiones de copolímeros acuosas en las que el polímero presenta T_g, T_m, H_f, y un módulo de tracción en almacenamiento a altas temperaturas, es decir, a temperaturas de aproximadamente 115°C.
20

En términos de segmentos cristalinos, los polímeros según la presente invención tienen un calor cristalino de fusión comprendido entre 5 y 100 Joules por gramo (J/g), preferentemente entre 10 y 70 J/g, y un punto de fusión cristalino comprendido entre 35 y 110°C, preferentemente entre 50 y 90°C.
25

Los segmentos cristalinos y el grado de ramificación en el polímero proporcionan un módulo de tracción en almacenamiento alto y son altamente viscosos con propiedades mínimas de flujo a temperaturas a las que otros polímeros de acetato de vinilo-etileno se funden y presentan características de flujo de la masa fundida. Los polímeros descritos en el presente documento mantienen una viscosidad y una resistencia al flujo elevadas para temperaturas muy superiores a sus temperaturas de fusión. El módulo debe ser, por lo menos, de 1 x 10⁵, en dinas/cm² (preferentemente, 2 x 10⁵) a 115°C, medido a una frecuencia de ensayo de 6,28 rad/s. La T_g del polímero puede estar comprendida aproximadamente entre +25 y -40°C. Para la utilización en papel plegado o doblado, es preferente una T_g comprendida entre -25 y -35°C.
30

35 La T_g del polímero puede controlarse ajustando el contenido en etileno, es decir, generalmente cuanto más etileno está presente en el polímero en relación con otros comonómeros, menor es la T_g. Sin embargo, se ha descubierto que, en determinadas condiciones de polimerización, en las que se favorece la formación de zonas de polietileno cristalino, la T_g no continúa disminuyendo sistemáticamente en proporción con el aumento en la concentración de etileno.

40 Una forma preferente de favorecer la formación de zonas cristalinas de etileno en el polímero consiste en retrasar o escalonar la adición de acetato de vinilo durante el procedimiento de polimerización, de tal modo que el nivel de acetato de vinilo sin reaccionar presente en el reactor es mínimo en las diversas etapas del procedimiento, es decir, menor del 5% de monómero libre de acetato de vinilo sin reaccionar. Particularmente, en ausencia de carboxilo o de funcionalidad autoreticulante, es preferente escalonar la adición de acetato de vinilo en el procedimiento de polimerización a lo largo de un período de tiempo inicial. Típicamente, se completa la adición dentro del 75% del tiempo total de polimerización, y generalmente dentro de 3 horas o menos. De este modo, la polimerización de acetato de vinilo/etileno puede tener lugar en la etapa en la que la mayoría del etileno, aunque no su totalidad, reside en regiones amorfas, y la formación de la mayoría de zonas de etileno cristalino puede tener lugar en otra etapa del procedimiento de polimerización.
45

50 Otros factores que conducen a la formación de zonas de etileno cristalino dentro del polímero son la presión y temperatura de polimerización. Aunque la presión tiene influencia a la hora de alcanzar niveles más elevados de etileno en el polímero, también es un factor a la hora de determinar si la cantidad de etileno presente se encuentra en regiones amorfas o en zonas cristalinas. La temperatura también es relevante en la formación de cristalinidad de etileno. Finalmente, el nivel de iniciador también es un factor a la hora de desarrollar copolímeros para aplicaciones de barrera.
55

En el procedimiento preferente para llevar a cabo la polimerización y la formación de polímeros para aplicaciones de barrera, la polimerización de etileno, acetato de vinilo y, opcionalmente, ácido carboxílico se inicia mediante iniciadores térmicos o mediante sistemas redox. Un iniciador térmico se utiliza típicamente a temperaturas de aproximadamente 60°C o mayores, preferentemente de aproximadamente 70°C o mayores. Los sistemas redox pueden utilizarse dentro de un amplio intervalo de temperaturas, pero típicamente se utilizan a temperaturas de aproximadamente 60°C o menores. Típicamente, la cantidad de iniciador utilizada en el procedimiento es sustancialmente mayor que la utilizada en los procedimientos anteriores para la formación de polímeros de dispersión de acetato de vinilo/etileno basados en agua. Típicamente, el nivel de iniciador es, por lo menos, del 0,5%, y típicamente mayor del 0,8% en peso del monómero total cargado. Además, es preferente que el iniciador se añada a lo largo del período de polimerización. Se cree que un flujo elevado de radicales provocado por los niveles más altos de iniciador facilita la incorporación de etileno durante este procedimiento de polimerización a baja presión y conduce a la formación de
65

ES 2 278 247 T3

segmentos cristalinos de etileno y a una arquitectura de polímero ramificada en el copolímero resultante, y exhibiendo de este modo un módulo de tracción en almacenamiento a temperaturas elevadas, un punto de fusión térmico y un calor de fusión mayores. Los iniciadores térmicos son bien conocidos en la técnica de polímeros en emulsión, e incluyen, por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio y similares. Los sistemas redox adecuados están basados en sulfoxilatos y peróxidos. Son representativas de ello las combinaciones de sulfoxilato formaldehído de sodio y peróxidos, tal como el hidroperóxido de t-butilo (t-BHP) y el peróxido de hidrógeno.

A continuación, el etileno y, opcionalmente, otros monómeros, se introducen a una presión menor de aproximadamente 2.000 psig (13.891 kPa), por ejemplo, entre 1.200 y 1.800 psig (8.375 y 12.512 kPa), y con agitación, y la temperatura se aumenta hasta la temperatura de reacción. El iniciador, el acetato de vinilo y el emulsionante se escalonan o añaden progresivamente a lo largo del período de reacción, y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción durante un período necesario a efectos de obtener el producto deseado.

Al formar un polímero polimerizado en emulsión, puede utilizarse un sistema estabilizante basado en coloides protectores y tensoactivos. Un coloide protector utilizado como componente de uno de los sistemas estabilizantes adecuados descritos en el presente documento es un coloide celulósico. Un ejemplo de coloide protector celulósico es la hidroxietilcelulosa. El coloide protector puede utilizarse en cantidades comprendidas aproximadamente entre el 0,1 y el 10% en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5% en peso, en base a los monómeros totales. También puede utilizarse alcohol polivinílico en la formulación.

El tensoactivo o emulsionante puede utilizarse a un nivel comprendido aproximadamente entre el 1 y el 10% en peso, preferentemente entre el 1,5 y el 6% en peso, en base al peso total de monómeros, y puede incluir cualquiera de los tensoactivos y agentes emulsionantes conocidos y convencionales, principalmente los materiales no iónicos, aniónicos y catiónicos, previamente utilizados en polimerización en emulsión. De entre los tensoactivos aniónicos que han demostrado dar buenos resultados se encuentran alquil sulfatos y éter sulfatos, tal como laurilsulfato de sodio, octilsulfato de sodio, tridecilsulfato de sodio e isodecilsulfato de sodio, sulfonatos, tales como dodecylbenceno sulfonato, sulfonatos alfa-olefínicos y sulfosuccinatos, y ésteres de fosfato, tal como los diversos ésteres de fosfato de alcoholes lineales, ésteres de fosfato de alcoholes ramificados y ésteres de alquilfenolfosfato.

Entre los ejemplos de tensoactivos no iónicos adecuados se incluyen los tensoactivos Igepal, que son miembros de una serie de alquilfenoxi-poli(etileno)etanolos que presentan grupos alquilo que contienen aproximadamente entre 7 y 18 átomos de carbono, y que presentan aproximadamente entre 4 y 100 unidades etileno, tal como octilfenoxi-poli(etileno)etanolos, nonilfenoxi-poli(etileno)etanolos y dodecylfenoxi-poli(etileno)etanolos. Otros incluyen amidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol y sus etoxilatos, polímeros bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, etoxilatos de alcoholes secundarios y etoxilatos de alcoholes tridecíclicos. Son ejemplos de tensoactivos catiónicos comunes los compuestos cuaternarios de dialquilo, los compuestos cuaternarios de bencilo y sus etoxilatos.

Las distribuciones de tamaño promedio de partículas para las partículas de polímero de los polímeros en emulsión según la presente invención están comprendidas entre 0,05 micras y 5 micras, preferentemente entre 0,10 micras y 2 micras.

Los niveles de etileno en los polímeros se determinaron por balance de masas.

Se midió el módulo de tracción en almacenamiento como función de la temperatura a una frecuencia de ensayo de 6,28 rad/s, y se expresó en dinas/cm². Más específicamente, los ensayos mecánicos dinámicos de las muestras de polímero para medir el módulo de tracción en almacenamiento se llevaron a cabo utilizando el procedimiento siguiente. Se utilizaron las normas ASTM-D-4065-94 y ASTM-D-5026-94 como directrices para dicho procedimiento. Cada emulsión de polímero se depositó en forma de lámina y se dejó secar durante un mínimo de varios días en condiciones ambientales. El grosor de la lámina estuvo típicamente comprendido entre 0,3 y 0,5 mm. Para las muestras que no formaron una lámina adecuadamente a temperatura ambiente, los polímeros se moldearon por compresión a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C. Las muestras utilizadas para los ensayos se cortaron mediante matriz a partir de la lámina y tenían unas dimensiones de aproximadamente 6,3 mm de anchura por 30 mm de longitud. Las muestras se sometieron a ensayo en un Analizador de sólidos Rheometrics (RSA II), de la empresa Rheometrics Scientific, Inc., a efectos de obtener las propiedades mecánicas dinámicas tensiles. Se obtuvieron datos cada 6°C a lo largo del intervalo -100 a 200°C, utilizando una fibra/lámina y una frecuencia de deformación de 6,28 rad/s. A efectos de asegurar unas condiciones viscoelásticas lineales, las deformaciones aplicadas fueron típicamente del 0,05% en la región vítrea y de hasta el 1% en la región elástica. En cada temperatura se utilizó un tiempo de penetración ("soak time") de un minuto a efectos de asegurar condiciones isotérmicas. Para cada temperatura, el RSA II calculó el módulo de tracción en almacenamiento (E'), el módulo de pérdida tensil (E'') y la tangente de delta ($\tan \delta$) en base a la anchura, el grosor y la longitud de la muestra.

Se determinaron la T_g , la T_m y el H_f por calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando un TA Instruments Thermal Analyst 3100 con módulo DSC 2010. Las muestras de polímero se secaron completamente antes de los ensayos. Las muestras se mantuvieron a 100°C en el calorímetro durante 5 minutos, se enfriaron a -75°C y, a continuación, se llevó a cabo el barrido a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto, hasta una temperatura final de 200°C. La T_g corresponde a los valores de inicio extrapolados, obtenidos a partir del desplazamiento de la línea de base en la transición vítrea durante el barrido por calentamiento. La temperatura de punto de fusión corresponde al pico de la

ES 2 278 247 T3

curva de flujo de calor. El calor de fusión se calculó integrando el área situada bajo la endotermia de fusión; la línea de base para esta integración se construyó extrapolando la región lineal de la curva de flujo de calor después de la fusión, retrocediendo hasta el punto de intersección con la curva de flujo de calor antes de la fusión.

5 El recubrimiento polimérico de barrera según la presente invención está diseñado para ser utilizado en muchos productos celulósicos que requieren propiedades de barrera, incluyendo papel, cartulina, papel para sacos, papel para tickets, cartón para revestimiento, papel Kraft blanqueado o natural, cartón u otros materiales para cajas. Otros productos celulósicos incluyen algodón o mezclas de algodón, papel pintado y productos de madera. Los productos celulósicos pueden dimensionarse o pigmentarse tal como se realiza convencionalmente.

10 Las emulsiones de polímero pueden aplicarse directamente sobre productos celulósicos, tal como papel y cartón, a efectos de obtener un papel o cartón recubiertos que sean resistentes a aceites, grasas, disolventes y vapor de agua, eliminándose de este modo etapas adicionales de producción, tal como la extrusión/laminación de polímeros, y eliminándose sustancias perjudiciales para el medio ambiente, tal como los fluorocarbonos. La dispersión puede aplicarse cerca del extremo seco de la máquina papelería, inmediatamente antes del último secador.

A continuación, se describirá la invención en mayor detalle, considerándose los ejemplos siguientes, que pretenden ser únicamente ejemplificadores de la invención.

20 Ejemplo 1

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 63% de etileno

25 Se preparó un polímero en emulsión de etileno-acetato de vinilo que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de tres galones con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	2400
Rhodapon UB laurilsulfato de sodio	165
Natrosol 250GR coloide protector	1500
Acetato de vinilo	60

30 Rhodapon UB laurilsulfato de sodio (30% solución acuosa), suministrado p Rhodia

40 Natrosol 250GR (2% solución acuosa); hidroxietilcelulosa, suministrado p Rhodia.

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio 10,0% acuoso que contiene 3,5% bicarbonato de sodio	315
Laurilsulfato de sodio 10,0% acuoso	750
Mezcla 90:10 acetato de vinilo/ácido acrílico	1464
Etileno	1800 psig durante 7 horas

55 Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 600 rpm y se calentó el reactor a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1.800 psig (12.512 kPa), se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 10,0 g/min. En la marca de 10 min, se inició el retardo de monómero a 3,49 g/min, el retardo de tensoactivo se inició a 1,79 g/min y el retardo de iniciador se reinició a 0,71 g/min. Se mantuvo una presión de etileno de 1.800 psig (12.512 kPa) durante 420 minutos. El retardo de acetato de vinilo, el retardo de tensoactivo, el retardo de iniciador y el suministro de etileno se completaron en la marca de 420 minutos, seguidos del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante 30 minutos adicionales. A continuación, se enfrió la reacción a 30°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 6 g de desespumante Rhodaline 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

ES 2 278 247 T3

Composición de copolímero (por cálculo de sólidos)	63% etileno 33,5% acetato de vinilo 3,5% ácido acrílico
Punto medio T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-32,3
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	3500/6500
% sólidos	46,8
pH	4,45
T_m ($^{\circ}\text{C}$) / Calor de fusión (J/g)	68,4 / 26,8

Ejemplo 2

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 51% de etileno

Se preparó un polímero en emulsión que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	1100
Aerosol MA80I	10
Mezcla 95:5 acetato de vinilo/ácido acrílico	120

Aerosol MA80I, suministrado por Cytec

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio 10,0% acuoso que contiene 3,5% bicarbonato de sodio	131
Rhodacal DS-10, diluido a 15% activo	260
Mezcla 95:5 acetato de vinilo/ácido acrílico	540
Etileno	1400 psig durante 5,5 horas

Rhodacal DS-10, suministrado por Rhodia

Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 900 rpm y se calentó el reactor a 80 $^{\circ}\text{C}$. Después de presurizar el reactor con etileno a 1.400 psig (9.754 kPa), se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 5,0 g/min. Cuando se habían añadido los 15 g de iniciador, se redujo la velocidad de retardo de iniciador hasta 0,30 g/min. En la marca de 15 min, se inició el retardo de monómero a 3,0 g/min, y el retardo de tensoactivo se inició a 0,72 g/min. Se mantuvo una presión de etileno de 1.400 psig durante 330 minutos. El retardo de acetato de vinilo se detuvo en la marca de 3 horas. El retardo de tensoactivo y el suministro de etileno se detuvieron en la marca de 330 minutos. El retardo de iniciador se detuvo en la marca de 360 minutos, seguido del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante 30 minutos adicionales. A continuación, se enfrió la reacción a 30 $^{\circ}\text{C}$, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g de desespumante Rhodamine 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

Composición de copolímero (por cálculo de sólidos)	51% Etileno 46,5% acetato de vinilo 2,5% ácido acrílico
Punto medio T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-29,9
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	400/1260
% sólidos	49,1
PH	4,53
T_m ($^{\circ}\text{C}$) / Calor de fusión (J/g)	86,7 / 23,6

ES 2 278 247 T3

Ejemplo 3

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 41% de etileno

- 5 Se preparó un polímero en emulsión que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	700
Rhodacal DS-10	9
Natrosol 250GR coloide protector (solución 2%)	500
Sulfato amónico de hierro (2% solución en agua)	6
Mezcla 95:5 acetato de vinilo/ácido acrílico	120

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP 4,0% acuoso	133
Sulfoxilato formaldehído de sodio 8% acuoso	133
Rhodacal DS-10 diluido a 15% solución activa	306
Solución 95:5 acetato de vinilo/ácido acrílico	540
Etileno	1400 psig durante 5,5 horas

Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 900 rpm y se calentó el reactor a 60°C. A continuación, se presurizó el reactor con etileno a 1.400 psig (9.754 kPa). Se añadieron 10 g de solución de sulfoxilato formaldehído de sodio. Se iniciaron los suministros de retardo de tert-butilhidrógeno a 0,3 g/min y de sulfoxilato formaldehído de sodio a 0,3 g/min. Después de 10 minutos, se inició el retardo de monómero a 3,0 g/min, el retardo de tensoactivo se inició a 0,85 g/min, y los retardos redox se redujeron a 0,20 g/min. Se mantuvo una presión de etileno de 1.400 psig durante 330 minutos. El retardo de monómero se detuvo en la marca de 3 horas. El suministro de etileno se detuvo en la marca de 330 minutos. El retardo de tensoactivo y los retardos redox se detuvieron en la marca de 360 minutos. A continuación, se enfrió la reacción a 30°C, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de desespumante Rhodamine 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

Composición de copolímero (por cálculo de sólidos)	41% Etileno 56% acetato de vinilo 3% Ácido acrílico
Punto medio T _g (°C)	-27,4
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	700/1500
% sólidos	41
PH	4,15
T _m (°C) / Calor de fusión (J/g)	91,2 / 25,7

ES 2 278 247 T3

Ejemplo 4

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 74% de etileno

- 5 Se preparó un polímero en emulsión que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de tres galones con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua D ₂ O	3000
Rhodapon UB laurilsulfato de sodio	180
Natrosol 250GR coloide protector	1500
Acetato de vinilo solución que contiene 1,25% en peso de ácido acrílico	300

- 20 Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio 10,0% acuoso que contiene 3,0% bicarbonato de sodio	363
Laurilsulfato de sodio 10,0% acuoso	990
Acetato de vinilo solución que contiene 1,25% en peso de ácido acrílico	750
Etileno	1400 psig durante 5 horas

- 40 Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 600 rpm y se calentó el reactor a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1.400 psig (9.754 kPa), se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 5,0 g/min. A continuación, la velocidad de iniciador se redujo a 0,90 g/min. En la marca de 10 minutos, se inició el retardo de monómero a 8,33 g/min y el retardo de tensoactivo se inició a 3,30 g/min. Se mantuvo la presión de etileno de 1.400 psig durante 300 minutos. El retardo de acetato de vinilo se detuvo en la marca de 90 minutos. En la marca de 2 horas, se aumentó la velocidad de iniciador hasta 1,30 g/min. El retardo de tensoactivo, el retardo de iniciador y el suministro de etileno se detuvieron en la marca de 300 minutos, seguidos del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante 30 minutos adicionales. A continuación, se enfrió la reacción a 30°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g de desespumante Rhodoline 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

Composición de copolímero (por cálculo de sólidos)	74% Etileno 25,7% acetato de vinilo 0,3% ácido acrílico
Punto medio T _g (°C)	-33,4
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	200/300
% sólidos	41,4
PH	6,0
T _m (°C) / Calor de fusión (J/g)	95,0/51,6

65

ES 2 278 247 T3

Ejemplo 5

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 52% de etileno

5 Se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	700
Rhodapon UB laurilsulfato de sodio	50
Natrosol 250GR HEC	500
Sulfato amónico de hierro (2% solución en agua)	6
Acetato de vinilo	200

20 Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP 4,0% acuoso	101
Sulfoxilato formaldehído de sodio 8% acuoso	103
Laurilsulfato de sodio 15,0% acuoso	195
Solución 87,5% acetato de vinilo y 12,5% ácido acrílico	250
Etileno	1600 psig durante 5 horas

35 Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 800 rpm y se calentó el reactor a 60°C. Se añadieron diez gramos de solución de sulfoxilato formaldehído de sodio. Se iniciaron los suministros de retardo de peróxido de tert-butilhidrógeno a 0,3 g/min y de sulfoxilato formaldehído de sodio a 0,3 g/min. Después de que la mayoría de la carga inicial de acetato de vinilo se consumiera, se presurizó el reactor con etileno a 1.600 psig (11.133 kPa). A continuación, se inició el retardo de iniciador a 0,83 g/min y el retardo de tensoactivo se inició a 0,65 g/min. Se mantuvo la presión de etileno de 1.600 psig durante 5 horas. El retardo de monómero, el retardo de tensoactivo y la presión de etileno se completaron en la marca de 5 horas. Los suministros de retardo de iniciador redox se completaron en la marca de 320 minutos. A continuación, se enfrió la reacción a 35°C y se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de desespumante Rhodaline 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

Composición de polímero (por cálculo de sólidos)	52% Etileno 44,6% acetato de vinilo 3,4% Ácido acrílico
Inicio T _a (°C)	-31,5
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	1490 / 3870
100/325 rejilla de malla (ppm)	< 170 / < 200
% sólidos	38,6
PH	4,3
T _m (°C) / H _f (J/g)	71,7/46,1

ES 2 278 247 T3

Ejemplo 6

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 45% de etileno

- 5 Se preparó un polímero en emulsión que contenía segmentos cristalinos de etileno cargando un reactor de presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	700
Rhodacal DS-10	9
Natrosol 250GR (2% solución acuosa)	500
Sulfato amónico de hierro (2% solución acuosa)	6
Solución de monómeros que comprende 95,0% en peso de acetato de vinilo, 4,7% en peso de ácido acrílico, y 0,3% en peso de dodecilmercaptano	120

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP 4,0% acuoso	128
Sulfoxilato formaldehído de sodio 8% acuoso	140
Solución acuosa que contiene 52,5 g Rhodacal DS-10 y 297,5 g agua	306
Solución de monómeros que comprende 95,0% en peso de acetato de vinilo, 4,7% en peso de ácido acrílico, y 0,30% en peso de dodecilmercaptano	540
Etileno	1400 psig durante 5,5 horas

- 40 Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 900 rpm y se calentó el reactor a 60°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1.400 psig (9.754 kPa), se añadieron al reactor 10 g de solución acuosa de sulfoxilato formaldehído de sodio 8%. Se iniciaron los suministros de retardo de tert-butilhidrógeno (4%) a 0,4 g/min y de sulfoxilato formaldehído de sodio 8% a 0,4 g/min. Después de un período de 10 minutos, se inició el retardo de tensoactivo a 0,85 g/min, y el retardo de solución de monómero se inició a 3,0 g/min. Se ajustaron las velocidades redox durante el período de reacción a efectos de mantener velocidades de reacción razonables. Se mantuvo una presión de etileno de 1.400 psig durante 5,5 horas. El retardo de solución de monómero se desconectó en la marca de 3 horas. La válvula de alimentación de etileno se detuvo en la marca de 5,5 horas. El retardo de tensoactivo y el retardo de iniciador se detuvieron en la marca de 6 horas. A continuación, se enfrió la reacción a 35°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g de desespumante Rhodaline 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

Composición de polímero (por cálculo de sólidos)	45% Etileno 52,4% acetato de vinilo 2,6% Ácido acrílico
Inicio T _g (°C)	-27,1
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	710/1520
100/325 coagulación malla (ppm)	< 150 / < 69
% sólidos	42,8
PH	4,4
T _m (°C) / Calor de fusión (J/g)	93,0 / 21,0

ES 2 278 247 T3

Ejemplo 7

Polímero de acetato de vinilo/etileno/N-metilol acrilamida que contiene 63% de etileno

5 Se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de tres galones con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	3300
Aerosol MA-80I	30
Acetato de vinilo	360

15 Aerosol MA-80I suministrado por Rhodia

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio 10,0% acuoso que contiene 4,0% bicarbonato de sodio	345
Solución acuosa diluida 15,0% de Rhodacal DS-10	795
Acetato de vinilo	1655
N-metilolacrilamida (48%) (NMA)	419
Etileno	1400 psig durante 5,5 horas

35 Se inició una agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, se incrementó la agitación hasta 600 rpm y se calentó el reactor a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1.400 psig (9.754 kPa), se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 5,0 g/min. Una vez que los 15 g de iniciador se encontraban en el reactor, se redujo la velocidad de retardo de iniciador hasta 0,90 g/min. En el inicio, se empezó el retardo de acetato de vinilo a 9,0 g/min, el retardo de tensoactivo se inició a 2,16 g/min, y el retardo de NMA se inició a 1,17 g/min. Se mantuvo una presión de etileno de 1.400 psig durante 5,5 horas. El retardo de acetato de vinilo se detuvo en la marca de 3 horas. El suministro de etileno se detuvo en la marca de 5,5 horas. El retardo de tensoactivo, el retardo de NMA y el retardo de iniciador se detuvieron en la marca de 6 horas, seguidos del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante 30 minutos adicionales. A continuación, se enfrió la reacción, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g de desespumante Rhodaline 675. Se midieron las siguientes propiedades del copolímero en emulsión resultante:

Composición de polímero (por cálculo de sólidos)	43% Etileno 52% acetato de vinilo 5% NMA
Inicio T_g (°C)	-29,6
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	53 / 55
100/325 coagulación malla (ppm)	< 35 / < 236
% sólidos	47,2
PH	5,2
T_m (°C) / Calor de fusión (J/g)	79,0/12,2

ES 2 278 247 T3

Ejemplo 8

Polímero de acetato de vinilo/etileno/ácido acrílico que contiene 49% de etileno

- 5 Se siguió el procedimiento del ejemplo 2, excepto porque la carga inicial del reactor consistió en 300 g de Natrosol 250 GR (2%), 10 g de Aerosol MA80I, 800 g de agua y 120 g de la solución de monómero.

10	Composición de polímero (por cálculo de sólidos)	49% Etileno 48,5% acetato de vinilo 2,5% ácido acrílico
	Inicio T _g (°C)	-29,2
15	Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	3200 / 7200
	100/325 coagulación malla (ppm)	< 225 / < 218
	% sólidos	48,7
	PH	4,5
20	Tm (°C) / Calor de fusión (J/g)	87,1/15,0

Ejemplo 9

- 25 *Ensayo comparativo de composiciones poliméricas para aplicaciones de barrera*

Con muestras de los polímeros en emulsión de los ejemplos 1-8 se recubrió cartón de sulfato sólido blanqueado (SBS) de 11 puntos de grosor (peso superficial de 120 libras / 3.000 pies cuadrados) con una varilla metálica redonda. Se alcanzó un peso de recubrimiento seco de aproximadamente 1,5 libras / 3.000 pies cuadrados con una varilla #10. Los recubrimientos húmedos se secaron durante 90 segundos a 250°F. Se recogieron los resultados de rendimiento, que se muestran a continuación junto con los resultados para diversos polímeros en emulsión disponibles comercialmente. La primera muestra comercial es un papel comercial antigrasa, que se trata con un fluorquímico a efectos de dotarlo de resistencia a las grasas y aceites para aplicaciones tales como bolsas de palomitas, bolsas de comida de animales domésticos y embalaje de comida rápida. La segunda muestra comercial está constituida por un compuesto de papel/polietileno, más comúnmente conocido como muestra de cartón polirecubierto para aplicaciones tales como alimentos congelados y embalaje aséptico. La muestra se realiza recubriendo por extrusión cartón SBS de 16 puntos de grosor con 0,5 milipulgadas de polietileno de baja densidad (LDPE).

Las láminas recubiertas se mantuvieron en un espacio de temperatura y humedad constantes, y se acondicionaron por el método TAPPI T 402 om-93, antes del ensayo con el mismo procedimiento.

Se determinó la resistencia de las láminas recubiertas a la penetración de aceite de maíz mediante un ensayo de retención de aceite de maíz. Se colocaron dos gotas de aceite de maíz (Mazola) sobre la superficie recubierta de cada muestra. Cada hora, a lo largo de 24 horas, se examinó si las muestras sufrían una decoloración visual de la lámina de base, lo que indicaría que el aceite habría atravesado el recubrimiento.

La resistencia a grasas y aceites del recubrimiento se evaluó mediante el método TAPPI T 559 pm-96, también designado "kit test".

Se llevó a cabo el "kit test" en las muestras recubiertas lisas (como recubiertas) y en muestras plegadas un vez en la dirección de la máquina y, a continuación, en la dirección transversal a la máquina. Las muestras plegadas fueron examinadas en la zona de cruce (+). La capacidad de absorción de agua de las láminas recubiertas se evaluó mediante el ensayo de absorción de agua Cobb (T 441 om-90).

La resistencia a la trementina y la determinación de defectos del recubrimiento se llevó a cabo mediante el método TAPPI T 454 om-94.

La velocidad de transmisión de vapor de agua se midió en las muestras recubiertas según el método TAPPI T 464 om-95.

El bloqueo (lado recubierto con respecto a lado no recubierto) se determinó mediante el método TAPPI UM 565 a una humedad relativa del 44% y del 75%.

Ensayo de aceite vegetal caliente: a efectos de simular entornos de embalaje para alimentos calientes con alto contenido en grasa/aceite, se colocó una gota de aceite vegetal o aceite de oliva sobre el papel recubierto a temperatura elevada. Se registró el tiempo necesario para que el aceite caliente atravesara hasta la cara posterior de la muestra de papel. Se detuvo el cronómetro tras 180 a 200 segundos. El recubrimiento debe inhibir la penetración de aceite caliente durante un mínimo de 180 a 200+ segundos para considerarse aceptable.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	Retención de aceite de maíz (tiempo)	Puntuación de "kit test" Liso/plegado	Retención de trementina Liso/plegado	Absorción de agua de Cobb (g/m ²)	Ensayo de aceite vegetal caliente (s)	Bloqueo HR 44% Recubierto/no recubierto	Bloqueo HR 75% Recubierto/no recubierto
Papel antigrasa comercial (tratado fluorocimicamente)	24 h+	12/9	30+/30+	20	ND	No	No
Cartón polirecubierto comercial (cartón SBS 0,5 milipulgadas LDPE / 16 puntos)	24 h+	12/1	30+ / <1	0	180+	No	No
Papel de base (cartón SBS 120 libras / 3000 pies cuadrados)	4 min	1/1	<1	31	5	-	-
Ejemplo 1	24 h+	12/10	30+/30+	4	180+	Lig. Bloq.	No
Ejemplo 2	24 h+	12/9	30+/30+	12	180+	No	No
Ejemplo 3	24 h+	12/12	30+/30+	16	180+	No	No
Ejemplo 4	24 h+	12/7	30+/6	3	180+	No	No
Ejemplo 5	24 h+	12/6	30+/4	4	180+	No	No
Ejemplo 6	24 h+	12/11	30+/30+	23,2	180+	No	No
Ejemplo 7	24 h+	12/10	30+/30+	8	180+	No	No
Ejemplo 8	24 h+	12/8	30+/20	ND	180+	No	No
Homopolimero poli(acetato de vinilo) / T _g = 33°C	< 23 h	7/4	30+ / <1	2,4	10	Lig. Bloq.	Lig. Bloq.
Polimero Airflex 100HS VAE / T _g = 7°C	< 23 h	8/6	30+ / <1	4,0	20	Lig. Bloq.	Lig. Bloq.
Polimero VAE comercial / T _g = 17°C	24 h+	9/9	30+ / <1	20,8	5	No	Lig. Bloq.
VAE* comercial autoreticulante / T _g = 10°C	24 h+	10/5	20/4	24,8	45	No	No
Polimero VAE-ácido acrílico comercial / T _g = -20°C	24 h+	12/9	30+ / <1	15,2	180+	Bloqueado	Bloqueado
Polimero VAE-ácido acrílico comercial / T _g = -40°C	24 h+	12/11	30+ / 30+	6,8	20	Bloqueado	Bloqueado

* Copolimero VAE-N-metilolacrilamida

ES 2 278 247 T3

Todas las muestras de papel recubiertas con los polímeros en emulsión descritos en los ejemplos anteriores presentan resultados de retención del aceite de maíz, de rendimiento del “kit test” y de retención de trementina comparables al papel antigrasa tratado fluoroquímicamente. Los polímeros en emulsión según la presente invención, frente al papel tratado fluoroquímicamente, también reducen la capacidad del papel para absorber agua significativamente, lo que constituye una ventaja para muchas aplicaciones.

Los polímeros en emulsión también mostraron un rendimiento comparable al cartón polirecubierto comercial. Una ventaja de los polímeros en emulsión según la presente invención consiste en que la posibilidad de volver a convertirlos nuevamente en pasta de papel es considerablemente mayor que para el LDPE extruído, lo que permite la recuperación de la fibra. Además, los polímeros en emulsión según la presente invención pueden aplicarse en el procedimiento de fabricación del papel, ahorrando de este modo una etapa de procesamiento en comparación con la extrusión de LDPE.

Los polímeros en emulsión de los ejemplos 1-8 mostraron un mayor rendimiento de “kit test” (tanto en liso como en plegado) en comparación con el poli(acetato de vinilo) (PVAc) comercialmente disponible y con muchos de los polímeros de poli(acetato de vinilo-etileno) (VAE). Los resultados con aceite de maíz y trementina fueron comparables.

Los polímeros en emulsión según la presente invención también mostraron una mejor resistencia al bloqueo que los VAE comerciales, incluyendo los que incorporan ácido acrílico, y que los polímeros de PVAc. Hasta cierto punto, este hecho fue inesperado, ya que los polímeros en emulsión según la presente invención tienen una T_g baja y contienen significativamente más etileno que los polímeros comerciales.

Se apreció una gran diferencia en la resistencia al aceite vegetal/de oliva caliente entre los polímeros según la presente invención y los polímeros comerciales que no presentan una cristalinidad suficiente para exhibir temperatura de fusión térmica y calor de fusión. Los polímeros de los ejemplos 1-8 muestran una mayor resistencia al aceite vegetal/de oliva caliente impidiendo la penetración de aceite caliente en el sustrato celulósico en más de 180+ segundos. El único polímero comercial de VAE-ácido acrílico ($T_g = -20^\circ\text{C}$) que presentaba una buena resistencia a la penetración de aceite caliente también presentaba una resistencia al bloqueo baja.

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de un recubrimiento de polímeros para la mejora de las propiedades de barrera en un producto celu-
lósico, en la que dicho recubrimiento de polímeros comprende un polímero de etileno-acetato de vinilo compuesto por
segmentos cristalinos de etileno obtenidos por polimerización en emulsión de etileno y acetato de vinilo en presencia
de un sistema estabilizante que consiste esencialmente en un tensoactivo o un coloide protector en combinación con
un tensoactivo, presentando dicho polímero de etileno-acetato de vinilo:

10 (a) un punto de fusión cristalino comprendido entre 35 y 110°C, medido a una velocidad de transferencia de calor
de 20°C por minuto; y

(b) un módulo de tracción en almacenamiento, por lo menos, de 1×10^5 dinas/cm², a una temperatura de 115°C y
medido a 6,28 rad/s.

15 2. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 1, en la que el polímero está comprendido
por 15 a 90% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, y de 10 a 85% en peso de unidades polimerizadas
de etileno, en base al peso total del polímero.

20 3. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 2, en la que el polímero está comprendido
por 25 a 80% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, y de 20 a 75% en peso de unidades polimerizadas
de etileno, en base al peso total del polímero.

25 4. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 2, en la que el polímero está comprendido
por 35 a 75% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, y de 25 a 65% en peso de unidades polimerizadas
de etileno, en base al peso total del polímero.

30 5. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 4, en la que el polímero está comprendido
por 30 a 50% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, y de 50 a 70% en peso de unidades polimerizadas
de etileno, en base al peso total del polímero.

6. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 2, en la que, en dicho polímero, están pre-
sentes unidades de un ácido carboxílico o N-metilol acrilamida en una cantidad comprendida entre aproximadamente
0,2 y aproximadamente 10% en peso de dicho polímero.

35 7. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 3, en la que dicho polímero tiene un
módulo de tracción en almacenamiento, por lo menos, 2×10^5 dinas/cm², a 115°C y medido a 6,28 rad/s.

40 8. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 7, en la que el polímero consiste esencial-
mente en unidades polimerizadas de etileno, acetato de vinilo y ácido acrílico.

9. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 8, en la que el calor de fusión cristalino
de dicho polímero está comprendido entre aproximadamente 5 Joules y 100 Joules por gramo, medido a una velocidad
de transferencia de calor de 20°C por minuto.

45 10. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 9, en la que la temperatura de transición
vítreo está comprendida entre +25°C y aproximadamente -40°C, medida a una velocidad de transferencia de calor de
20°C por minuto.

50 11. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 10, en la que el punto de fusión tér-
mico cristalino está comprendido entre 50 y 90°C, medida a una velocidad de transferencia de calor de 20°C por
minuto.

55 12. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 8, en la que la T_g del polímero está
comprendida entre -25°C y -35°C.

13. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 12, en la que el calor de fusión cristalino
está comprendido preferentemente entre 15 y 70 Joules por gramo, medido a una velocidad de transferencia de calor
de 20°C por minuto.

60 14. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 1, en la que el producto celulósico es un
papel o un cartón y el polímero consiste esencialmente en unidades polimerizadas de etileno, acetato de vinilo y un
ácido carboxílico o N-metilol acrilamida.

65 15. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 14, en la que la T_g del polímero está
comprendida entre -25°C y -35°C.

ES 2 278 247 T3

16. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 15, en la que en la que el calor de fusión de dicho polímero está comprendido entre 10 Joules y 70 Joules por gramo, medido a una velocidad de transferencia de calor de 20°C por minuto.

5 17. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 16, en la que el polímero tiene de 35 a 75 por ciento en peso de acetato de vinilo, de 25 a 65 por ciento en peso de etileno y de 0,2 a 10 por ciento en peso de un ácido carboxílico o N-metilol acrilamida, en base al peso total del polímero.

10 18. Utilización de un recubrimiento de polímeros, según la reivindicación 16, en la que el polímero consiste esencialmente en etileno, acetato de vinilo y ácido acrílico.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65