

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 862 435**

51 Int. Cl.:

**C09D 125/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2017 PCT/EP2017/060177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17194330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2017 E 17719627 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2020 EP 3455310**

54 Título: **Composiciones de revestimiento acuosas que contienen una dispersión polimérica con baja conductividad eléctrica y filosilicatos para revestimientos de barrera contra el oxígeno**

30 Prioridad:

**12.05.2016 EP 16169380**

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

**07.10.2021**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PIETSCH, INES;  
ROSCHMANN, KONRAD;  
TONHAUSER, CHRISTINE;  
GEORGIEVA, KRISTINA;  
BREU, JOSEF y  
FEICHT, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 862 435 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

Composiciones de revestimiento acuosas que contienen una dispersión polimérica con baja conductividad eléctrica y filosilicatos para revestimientos de barrera contra el oxígeno

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento acuosa que comprende una dispersión acuosa de un polímero de adición polimerizado por radicales con baja conductividad eléctrica y filosilicato. La composición puede usarse para proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno a películas poliméricas.

10 Cuando se envasan productos susceptibles a la oxidación o que son sensibles al oxígeno, es importante que los materiales de embalaje usados tengan propiedades de barrera contra los gases, tales como propiedades de barrera contra el oxígeno o propiedades de barrera contra el vapor de agua, es decir, que tengan una transmisión de oxígeno y de vapor de agua mínima o una permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua mínima. Las películas poliméricas usadas como materiales de embalaje y realizadas, por ejemplo, en poliolefinas, tales como polietileno, o en polipropileno orientado, o en poliésteres, por ejemplo, tereftalato de polietileno, tienen generalmente una permeabilidad al oxígeno relativamente elevada cuando se usan en una forma no revestida. Por lo tanto, se han propuesto varias medidas para aumentar las propiedades de barrera contra el oxígeno de estos materiales de embalaje.

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento de barrera contra los gases fácil de formular basada en emulsiones poliméricas como una resina aglutinante que comprende filosilicatos como carga funcional. La formulación debería ser preferentemente un sistema 1K, estable al almacenamiento, que forma una película a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada sin la necesidad de añadir un reticulante externo y/o sin la necesidad de curar el revestimiento a temperaturas elevadas (por ejemplo,  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ).

20 La adición de reticulante externo, es decir, la formulación de un sistema 2K resulta en una ventana de aplicación limitada debido a problemas de vida útil. Las altas temperaturas de curado pueden interferir con el sustrato plástico donde se aplica el revestimiento que está demasiado cerca de su punto de ablandamiento. Los revestimientos resultantes deberían proporcionar una excelente barrera contra el oxígeno, incluso a una humedad relativa alta, así como contra el vapor de agua.

25 Las composiciones de barrera contra los gases diseñadas para impedir la permeación de oxígeno y/o de vapor de agua que emplean aglutinantes de emulsión de polímero convencionales y que comprenden arcilla como carga funcional son conocidas principalmente en la literatura, pero adolecen de diversos inconvenientes que hacen que no sean una solución al problema indicado anteriormente. Más precisamente, ninguno de los autores menciona la importancia de usar una emulsión polimérica con bajo contenido de sal subyacente según se determina mediante la medición de su conductividad eléctrica, que los presentes inventores han descubierto ahora que es crucial para un rendimiento de barrera contra los gases mejorado y excelente.

30 El documento EP 2195390 (SUN Chem.) divulga una formulación multicomponente que comprende silicato soluble en agua combinado con una emulsión de polímero y arcilla, siendo el vidrio soluble el constituyente principal ( $> 70\%$  en peso de sólidos totales) para la preparación de revestimientos de barrera contra el oxígeno sobre sustratos plásticos. Aunque se describen una gran variedad de químicas diferentes para las emulsiones poliméricas (entre otros estireno-acrílico, copolímeros acrílicos y estireno-butadieno), no se proporcionan detalles acerca de su contenido de sal. Además, tal como se muestra en la Tabla 2, las formulaciones con polímeros en emulsión y arcilla, solo, no producen en absoluto propiedades de barrera, mientras que el silicato + arcilla, solo, sí lo hace. Este descubrimiento se muestra en la Tabla 3, donde las formulaciones algo más ricas en emulsión proporcionan valores de OTR inferiores, incluso con una mayor carga de arcilla.

35 En conclusión, no se recomienda el uso de emulsiones poliméricas como aglutinante individual o sustancial para revestimientos de barrera.

40 El documento EP 2271491 (Meadwestvaco Corp.) describe que el compuesto activo original que proporciona propiedades de barrera en formulaciones basadas en emulsiones poliméricas y arcilla modificada es el agente modificador, la propia lisina, desempeñando la carga de arcilla solo un papel secundario. Como aglutinantes poliméricos se emplean dispersiones basadas en estireno-butadieno, estireno-acrilato y vinil-acrílico modificados en los ejemplos de trabajo; no se proporcionan detalles, especialmente acerca de su contenido de sal.

45 En el documento EP 2470718 (BASF SE), se divulga el uso de polímeros en emulsión de estireno-acrílico, así como de estireno-butadieno para la preparación de revestimientos de barrera contra el vapor de agua sobre sustratos de cartón o de papel, no se divulgan detalles acerca su contenido de sal. Aunque la carga de arcilla es bastante significativa (50% en peso), la reducción en WVTR es solo limitada (aproximadamente 50% del blanco).

50 El documento WO 2015/173588 (Imerys Minerals Ltd.) describe la utilidad principal de las emulsiones poliméricas, por ejemplo, estireno-butadieno o estireno-acrílico, como resinas aglutinantes para revestimientos con carga de arcilla como barrera contra la humedad, especialmente bajo condiciones tropicales. No se proporcionan detalles, especialmente acerca del contenido de sal de las emulsiones poliméricas empleadas.

55 Una serie completa de publicaciones de InMat Inc. tratan del uso de formulaciones basadas en emulsiones poliméricas elásticas (Latex 2004, 19, 207-214; Polymer 2006, 47, 3083-3093; EP 991530; EP 1512552 y EP 1660575) o termoplásticos (US 8367193; EP 1660573; EP 1907488; EP 2066740; WO 2010/129028 y WO 2010/129032) combinadas

con cargas de arcilla como revestimientos de barrera. Aunque se arroja luz sobre muchos aspectos diferentes y, especialmente, se describen una gran cantidad de químicas para las resinas aglutinantes, por ejemplo, caucho butílico, poliisopreno, poliéster, estireno-butadieno y acrilato, no se menciona el importante papel de la sal subyacente del aglutinante en emulsión.

5 En la literatura científica también se han tratado revestimientos de barrera contra el oxígeno y/o el vapor de agua basados en polímeros en emulsión y cargas de arcilla, concretamente, el informe de investigación PTS AIF15268 en [www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de); Tappi Journal 2013, 14, 45-51; Polymer Chemistry 2013, 4, 4386-4395; Progress in Organic Coatings 2014, 77, 646-656. Todos ellos emplean dispersiones de estireno-butadieno y/o (estireno) acrílicas como resinas aglutinantes para sus investigaciones, pero, una vez más, ninguno de los autores proporciona detalles acerca del contenido de sal de los polímeros en emulsión usados ni describe su importancia en las propiedades de barrera.

10 El documento WO 2010/129028 describe composiciones de revestimiento de barrera acuosas que comprenden agua, polímero de matriz funcionalizado aniónicamente, agente de reticulación de catión metálico y carga mineral laminar. Los polímeros usados en los ejemplos son PVP y sulfopolíéster. El PVP es un polímero soluble en agua. El sulfopolíéster es un polímero preparado mediante policondensación de polialcohol y poliácido. El documento WO 03/025058 describe dispersiones acuosas de copolímeros de etileno/alcohol vinílico que pueden contener una carga inorgánica y que proporcionan películas de revestimiento con propiedades de barrera contra los gases. Los polímeros usados en los ejemplos son copolímero de etileno/ácido acrílico y copolímero de etileno/alcohol vinílico. El copolímero de etileno/ácido acrílico es soluble en agua. El documento US 5.925.428 describe revestimientos de barrera contra el vapor para artículos poliméricos. La capa de barrera comprende un polisilicato metálico y un silicato inorgánico estratificado. El documento no describe dispersiones poliméricas acuosas. En los ejemplos se utilizan soluciones de imprimación. Las soluciones de imprimación son soluciones poliméricas y no contienen filosilicatos.

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones y procedimientos de barrera contra los gases mejorados que permitan la producción de películas poliméricas con buenas propiedades de barrera contra los gases, especialmente contra el oxígeno y contra el vapor de agua, sin la necesidad de reticulantes y sin la necesidad de curado a temperaturas elevadas.

20 La invención proporciona una composición de revestimiento acuosa que comprende

- (a) al menos una dispersión acuosa de un polímero de adición polimerizado por radicales, en el que el polímero dispersado es al menos un polímero seleccionado de entre el grupo que consiste en copolímeros acrílicos, copolímeros estireno-acrílicos, copolímeros vinil-acrílicos, copolímeros estireno-butadieno, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilideno, y
- 30 (b) al menos un filosilicato,

en el que la dispersión polimérica acuosa tiene una conductividad eléctrica menor de 0,6 mS/cm, medida a una concentración del 2,5% en peso de sólidos y a 20°C.

35 La invención proporciona también el uso de la composición acuosa para proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno, por ejemplo, a una película polimérica.

La invención proporciona también una película polimérica, revestida con una composición de revestimiento acuosa según la invención. La invención proporciona también una película polimérica revestida que comprende un revestimiento de barrera contra el oxígeno obtenible mediante el uso según la invención tal como se describe en la presente memoria, en el que al menos un lado de la película polimérica se ha revestido con la composición acuosa según la invención.

40 Las propiedades de barrera contra el oxígeno pueden medirse mediante el ensayo de permeabilidad descrito en los ejemplos. La expresión propiedad de barrera contra el oxígeno significa que la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se ha reducido en comparación con un sustrato no revestido. La tasa de transmisión de oxígeno de las películas poliméricas revestidas según la invención es preferentemente menor del 70%, en particular menor del 50%, o menor del 40%, por ejemplo, del 10 al 30%, del valor para la película polimérica no revestida medido a 25°C y a 90% de humedad relativa.

45 La conductividad eléctrica se mide con un contenido de sólidos del 2,5% de la dispersión polimérica respectiva después de la dilución con agua desionizada y a una temperatura de 20°C (véanse los ejemplos para más detalles). La conductividad eléctrica de la dispersión polimérica es menor de 0,6 mS/cm, preferentemente menor o igual a 0,5 mS/cm, más preferentemente menor o igual a 0,3 mS/cm o menor o igual a 0,1 mS/cm.

La invención proporciona también un embalaje que comprende una película polimérica según la invención.

50 La invención proporciona también un procedimiento de formación de una película polimérica con propiedades de barrera contra el oxígeno mejoradas, que comprende:

aplicar una composición acuosa según la invención a al menos un lado de una película polimérica y secar dicha composición para formar un revestimiento de barrera sobre la película polimérica.

La expresión "composición de un componente" describe una composición que no se usa en combinación con un agente

de reticulación que se añade típicamente en el caso de las denominadas composiciones de dos componentes poco antes de su aplicación sobre un sustrato de revestimiento.

La cantidad de polímero (a) en la composición acuosa es preferentemente del 10 al 90% en peso, más preferentemente del 20 al 90% en peso e incluso más preferentemente del 50 al 85% en peso, con referencia al contenido de sólidos.

- 5 La cantidad de filosilicato (b) en la composición acuosa es preferentemente del 5 al 75% en peso, más preferentemente del 5 al 50% en peso o del 5 al 30% en peso, más preferentemente del 10 al 30% en peso, con referencia al contenido de sólidos.

La relación en peso del polímero de adición polimerizado por radicales dispersado (a) al filosilicato (b) es preferentemente de 95:5 a 50:50, más preferentemente de 95:5 a 60:40 e incluso más preferentemente de 90:10 a 70:30.

- 10 Para la fabricación de emulsiones poliméricas polimerizadas por radicales con baja conductividad eléctrica hay dos rutas sintéticas principales, concretamente, mediante una selección cuidadosa de los procedimientos y/o de las materias primas que evite el uso de sales o especies generadoras de sal o, de manera alternativa, mediante la eliminación de las especies iónicas en exceso posteriores como una etapa adicional.

- 15 La dispersión acuosa de un polímero de adición polimerizado por radicales puede ser una dispersión polimérica primaria o puede ser una dispersión polimérica secundaria. Una dispersión polimérica secundaria es una dispersión polimérica en la que los monómeros se han polimerizado en un disolvente orgánico o en masa, es decir, sin disolvente y el polímero de vinilo resultante se dispersa posteriormente en agua. Una dispersión polimérica primaria es una dispersión polimérica en la que los monómeros se han polimerizado directamente en agua mediante polimerización en emulsión o suspensión. Las dispersiones poliméricas primarias contienen típicamente una cantidad relativamente elevada de compuestos iónicos que conducen a una conductividad eléctrica relativamente elevada. Los compuestos de este tipo son, por ejemplo, emulsionantes iónicos, constituyentes iónicos de sistemas iniciadores (por ejemplo, hidrogenosulfato de sodio a partir de persulfato) u otros productos iónicos secundarios que se forman mientras se está realizando la polimerización en emulsión.
- 20

- Por lo tanto, puede ser necesario reducir la cantidad de componentes iónicos en la dispersión polimérica. Se conocen procedimientos de eliminación de compuestos iónicos solubles en agua del agua. Los procedimientos adecuados para eliminar los compuestos iónicos desde dispersiones poliméricas acuosas se describen en el documento WO 2005/047342. Los compuestos iónicos pueden eliminarse, por ejemplo, tratando la dispersión polimérica con una resina de intercambio de iones, mediante diafiltración o mediante diálisis. Un procedimiento adecuado, por ejemplo, es un procedimiento tal como se describe en el documento EP-A-571 069. Según ese procedimiento, la dispersión polimérica acuosa se trata con una resina de intercambio de iones. Se da preferencia al uso de una mezcla de resina de intercambio aniónica y catiónica, con el fin de atrapar ambos tipos de iones. Un ejemplo de otro procedimiento adecuado es el de la diálisis. En la diálisis, las partículas poliméricas son retenidas mediante membranas semipermeables, mientras que los compuestos iónicos solubles en agua se difunden a través de la membrana. Un suministro continuo de agua desionizada, sin sal, mantiene un gradiente de concentración. Los dispositivos de diálisis están disponibles comercialmente. En la diafiltración, que es asimismo adecuada para eliminar los compuestos iónicos, se hace pasar agua a sobrepresión a través de la dispersión. Después pasar a través de una membrana que es impermeable a las partículas de dispersión, se elimina el agua que contiene los compuestos iónicos solubles en agua.
- 25
- 30
- 35

- La temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los polímeros de adición polimerizados por radicales está preferentemente en la región por debajo de 50°C y más preferentemente en el intervalo de -30 a + 30°C. Las temperaturas de transición vítrea se determinan mediante calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, "temperatura de punto medio" de la segunda curva de calentamiento, velocidad de calentamiento 20°C/min). En el caso de un denominado "polímero multifase" que consiste en al menos dos (co-) polímeros vinílicos químicamente diferentes, la  $T_g$  de al menos una fase obedece las condiciones descritas anteriormente.
- 40

- El tamaño medio de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor de 400 nm, más particularmente menor de 300 nm. De manera particularmente preferente, el tamaño medio de partícula está comprendido entre 60 y 250 nm. El tamaño medio de partícula significa en la presente memoria "mediana de volumen" que corresponde al valor  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de partícula, es decir, el 50% en volumen del volumen total de todas las partículas tienen un diámetro menor que la mediana de volumen. La distribución del tamaño de partícula puede determinarse mediante fraccionamiento hidrodinámico (véanse los ejemplos).
- 45

- Los polímeros de adición polimerizados por radicales son obtenibles mediante polimerización iniciada por radicales libres a partir de uno o más monómeros polimerizables por radicales libres, etilénicamente insaturados, en presencia o en ausencia de una composición de agente de transferencia de cadena.
- 50

- El polímero de adición polimerizado por radicales es al menos un polímero seleccionado de entre el grupo que consiste en copolímeros acrílicos, copolímeros estireno-acrílicos, copolímeros vinil-acrílicos, copolímeros estireno-butadieno, copolímeros de acetato de vinilo (tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilideno.
- 55

El polímero de adición polimerizado por radicales es obtenible preferentemente mediante polimerización iniciada por radicales libres a partir de uno o más monómeros polimerizables por radicales libres etilénicamente insaturados,

seleccionados a partir del grupo que consiste en compuestos vinil aromáticos, dienos alifáticos conjugados, ácidos etilénicamente insaturados, carboxamidas etilénicamente insaturadas, carbonitrilos etilénicamente insaturados, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturados, ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> monohídricos, ésteres alílicos de ácidos carboxílicos saturados, éteres vinílicos, vinil cetonas, ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, N-vinilformamida, N,N-dialquilaminoalquil acrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilacrilatos, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilatos, haluros de vinilo, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de los mismos.

El polímero consiste en un monómero que es preferentemente de al menos el 40% en peso, más preferentemente al menos el 60% en peso e incluso más preferentemente al menos el 80% o al menos el 90% en peso en los denominados monómeros primarios. Los monómeros primarios se seleccionan de entre (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, vinil aromáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces o mezclas de los mismos.

Los ejemplos incluyen (met)acrilatos de alquilo que tienen un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Las mezclas de (met)acrilatos de alquilo son también particularmente adecuadas. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo. Los compuestos vinil aromáticos útiles incluyen viniltolueno, α-metilestireno, p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los ejemplos específicos de viniléteres son vinilmetiléter y vinilisobutiléter. Son preferentes los viniléteres de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de hidrocarburos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos son etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

Los monómeros primarios preferentes son los acrilatos de alquilo y los metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 1 a 8 átomos de carbono, en el grupo alquilo (los polímeros de los mismos se denominan también copolímeros acrílicos); vinil aromáticos, especialmente estireno, y mezclas de (met)acrilatos y estireno (sus polímeros se denominan también copolímeros de estireno-acrílico); hidrocarburos que tienen 2 dobles enlaces, más particularmente butadieno, o mezclas de dichos hidrocarburos con vinil aromáticos, más particularmente estireno (sus polímeros se denominan también copolímeros de estireno-butadieno); hidrocarburos que tienen un doble enlace, más particularmente etileno, y mezclas de dichos hidrocarburos con ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, más particularmente acetato de vinilo (sus polímeros se denominan también copolímeros de etileno-acetato de vinilo). En el caso de los ligantes de polibutadieno, la relación en peso de butadieno a vinil aromáticos (más particularmente estireno) puede estar comprendida, por ejemplo, entre 10:90 y 90:10, más particularmente entre 20:80 y 80:20.

Se da preferencia muy particularmente al acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, estireno, butadieno y mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros primarios, el polímero puede comprender monómeros adicionales, por ejemplo, monómeros que tienen grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Son preferentes los grupos ácido carboxílico. Los ejemplos específicos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico y ácido aconítico. El nivel de ácidos etilénicamente insaturados en el polímero es generalmente menor o igual al 10% en peso, por ejemplo, del 0,1% al 10% en peso o del 0,2 al 5% en peso. Otros monómeros incluyen, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, más particularmente (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo; y amidas tales como, por ejemplo, (met)acrilamida. Otros monómeros adicionales que pueden mencionarse incluyen mono(met)acrilato de feniloxietil glicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y (met)acrilatos de aminoalquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo, tal como, por ejemplo, (met)acrilato de 2-aminoetilo. Como monómeros adicionales, pueden mencionarse también los monómeros reticulantes.

En particular, el polímero se sintetiza a partir de al menos el 60% en peso, más preferentemente al menos el 80% en peso, y muy preferentemente al menos el 95% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo.

Los polímeros de adición polimerizados por radicales adecuados se preparan, por ejemplo, a partir de butadieno o a partir de mezclas de butadieno y estireno en una cantidad de al menos el 60% en peso; o a partir de (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo o mezclas de los mismos con estireno en una cantidad de al menos el 60% en peso.

Los polímeros preferentes son

- (i) copolímeros de entre (a1) de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un compuesto vinil aromático, preferentemente estireno o metilestireno, (a2) de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un dieno alifático conjugado, preferentemente

butadieno, (a3) de 0,1 a 10 partes en peso de al menos un ácido etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y (a4) de 0 a 20 partes en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado diferente de (a1) a (a3), en el que las partes en peso de los monómeros (a1) a (a4) suman 100;

5 (ii) copolímeros de entre (b1) de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un compuesto vinil aromático, preferentemente estireno o metilestireno, (b2) de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un monómero de acrilato seleccionado de entre acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo o sus mezclas, (b3) de 0,1 a 10 partes en peso de al menos un ácido etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y (b4) de 0 a 20 partes en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado diferente de (b1) a (b3), en el que las partes en peso de los monómeros (b1) a (b4) suman 100;

(iii) copolímeros de acetato de vinilo y al menos un monómero de (met)acrilato seleccionado de entre acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo;

(iv) copolímeros de etileno-acetato de vinilo; y

15 (v) copolímeros de acrilato compuestos con una cantidad superior o igual a 80 partes en peso, preferentemente al menos 90 partes en peso de al menos un monómero de acrilato seleccionado de entre acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo o su mezcla y con una cantidad nula o menor o igual a 15 partes en peso de al menos un monómero adicional, diferente del monómero de acrilato.

20 Otros polímeros de adición polimerizados por radicales, preferentes, son los polímeros preparados usando como monómeros

(A1) de 19,8 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso, de al menos un compuesto vinil aromático, especialmente estireno,

(B1) de 19,8 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso, de al menos un dieno alifático conjugado, especialmente butadieno,

25 (C1) de 0,1 a 15 partes en peso de al menos un ácido etilénicamente insaturado, especialmente ácido (met)acrílico y/o ácido itacónico, y

(D1) de 0 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 15 partes en peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado distinto de dichos monómeros (A1) a (C1),

en el que las partes en peso de los monómeros (A1) a (D1) suman 100.

30 Otros polímeros de adición polimerizados por radicales, preferentes, son los polímeros preparados usando como monómeros

(A2) de 19,8 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso, de al menos un compuesto vinil aromático, especialmente estireno,

35 (B2) de 19,8 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso, de al menos un monómero seleccionado de entre ésteres de alquilo de ácido acrílico y ésteres de alquilo de ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo,

(C2) de 0,1 a 15 partes en peso de al menos un ácido etilénicamente insaturado, especialmente ácido (met)acrílico y/o ácido itacónico, y

40 (D2) de 0 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 15 partes en peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado distinto de dichos monómeros (A2) a (C2),

en el que las partes en peso de los monómeros (A2) a (D2) suman 100.

45 Los monómeros de los grupos (A1) y (A2) son compuestos vinil aromáticos, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno y/o viniltolueno y sus mezclas. De este grupo de monómeros, el estireno es preferente. 100 partes en peso de las mezclas de monómeros totales usadas en la polimerización comprenden, por ejemplo, de 19,8 a 80 partes en peso y preferentemente de 25 a 70 partes en peso de al menos un monómero del grupo (A1) o (A2).

50 Los ejemplos de monómeros del grupo (B1) son 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, dimetil 1,3-butadieno y ciclopentadieno. De este grupo de monómeros, son preferentes el 1,3-butadieno y/o el isopreno. 100 partes en peso de las mezclas de monómeros usadas conjuntamente en la polimerización en emulsión comprenden, por ejemplo, de 19,8 a 80 partes en peso, preferentemente de 25 a 70 partes en peso y especialmente de 25 a 60 partes en peso de al menos un monómero del grupo (B1).

Los ejemplos de monómeros de los grupos (C1) y (C2) son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácidos vinilfosfónicos y sales de los mismos. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados usados son preferentemente ácidos mono- y di-carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoetilénicamente insaturados, que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula. Los ejemplos de los mismos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético y ácido vinilláctico. Los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados útiles incluyen, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Son particularmente preferentes el ácido acrílico y al ácido metacrílico, especialmente al ácido acrílico. El grupo de monómeros (C1) y (C2) que comprenden grupos ácidos puede usarse en la polimerización como ácidos libres y también después de una neutralización parcial o completa con bases adecuadas. Una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de potasio o amoniaco se usa preferentemente como agente neutralizante. 100 partes en peso de las mezclas de monómeros usadas en la polimerización comprenden, por ejemplo, de 0,1 a 15 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso o de 1 a 8 partes en peso de al menos un monómero del grupo (C1)/(C2).

Los monómeros útiles del grupo (B2) incluyen ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes  $C_1$  a  $C_{18}$  monohidrato, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, metacrilato de sec-butilo, acrilato de tert-butilo, metacrilato de tert-butilo, acrilatos de pentilo, metacrilatos de pentilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo. 100 partes en peso de las mezclas de monómeros totales usadas en la polimerización comprenden, por ejemplo, de 19,8 a 80 partes en peso y preferentemente de 25 a 70 partes en peso de al menos un monómero del grupo (B2).

Los monómeros del grupo (D2) son otros compuestos monoetilénicamente insaturados. Los ejemplos de los mismos son carboxamidas etilénicamente insaturadas, tales como, más particularmente acrilamida y metacrilamida, carbonitrilos etilénicamente insaturados tales como más particularmente acrilonitrilo y metacrilonitrilo, vinil ésteres de ácidos carboxílicos  $C_1$  a  $C_{18}$  saturados, preferentemente acetato de vinilo, ésteres alílicos de ácidos carboxílicos saturados, éteres vinílicos, vinil cetonas, ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, N-vinilformamida, N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas, acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, metacrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los monómeros útiles del grupo (D1) incluyen los monómeros del grupo (D2) y también ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcoholes  $C_1$  a  $C_{18}$  monohídricos tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, metacrilato de sec-butilo, acrilato de tert-butilo, metacrilato de tert-butilo, acrilatos de pentilo, metacrilatos de pentilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo. Este grupo de monómeros se usa opcionalmente para modificar los polímeros. 100 partes en peso de las mezclas de monómeros usadas en la polimerización en emulsión comprenden, por ejemplo, de 0 a 20 partes en peso o de 0,1 a 15 partes en peso y especialmente de 0,5 a 10 partes en peso de al menos un monómero del grupo (D1) o (D2).

En una realización de la presente invención, cada uno de los monómeros (D1) y (D2) adicionales se usa en cantidades de 0,1 a 15 partes en peso; el compuesto vinil aromático se selecciona de entre estireno, metilestireno y su mezcla; el dieno alifático conjugado se selecciona de entre 1,3-butadieno, isopreno y su mezcla; y el ácido etilénicamente insaturado se selecciona de entre uno o más compuestos del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinilláctico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido vinilfosfónico y sales de los mismos.

La polimerización en emulsión usa típicamente iniciadores que forman radicales libres bajo las condiciones de reacción. Los iniciadores se usan, por ejemplo, en cantidades de hasta el 2% en peso, preferentemente no menores del 0,9% en peso, por ejemplo, comprendidas en el intervalo del 1,0% al 1,5% en peso, en base a los monómeros a polimerizar. Los iniciadores de polimerización adecuados incluyen, por ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, persulfato de potasio, catalizadores redox y compuestos azo, tales como 2,2-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2-azobis(2-amidinopropano). Los ejemplos de iniciadores adecuados adicionales son peróxido de dibenzoilo, perpivalato de tert-butilo, per-2-etilhexanoato de tert-butilo, peróxido de di-tert-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(o-tolilo), peróxido de succinilo, peracetato de tert-butilo, permaleato de tert-butilo, perisobutirato de tert-butilo, perpivalato de tert-butilo, peroctoato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, hidroperóxido de tert-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina). Los iniciadores se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en peroxodisulfatos, peroxosulfatos, iniciadores azo, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno. Es particularmente preferente el uso de iniciadores solubles en agua, por ejemplo, persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y/o peroxodisulfato de amonio. La polimerización puede iniciarse también mediante rayos de alta energía, como haces de electrones o irradiación con luz ultravioleta.

La cantidad de agentes de transferencia de cadena está comprendida, por ejemplo, en el intervalo del 0,01% al 5% y preferentemente en el intervalo del 0,1% al 1% en peso, en base a los monómeros usados en la polimerización. Los agentes de transferencia de cadena se añaden preferentemente junto con los monómeros. Sin embargo, pueden estar

presentes también total o parcialmente en la carga inicial. Pueden añadirse también en etapas en tiempos diferentes a los monómeros.

Para aumentar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, pueden usarse los coloides protectores y/o emulsionantes usados normalmente como dispersantes. Una descripción detallada de los coloides protectores adecuados se proporciona en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Los emulsionantes adecuados incluyen sustancias tensioactivas cuyo peso molecular promedio en número es típicamente menor de 2.000 g/mol o preferentemente menor de 1.500 g/mol, mientras que el peso molecular promedio en número de los coloides protectores es mayor de 2.000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 2.000 a 100.000 g/mol y, más particularmente, en el intervalo de 5.000 a 50.000 g/mol. Los emulsionantes adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes grasos  $C_8$  a  $C_{36}$  etoxilados que tienen un grado de etoxilación comprendido en el intervalo de 3 a 50, mono-, di- y tri-alkilfenoles  $C_4$ - $C_{12}$  etoxilados con un grado de etoxilación comprendido en el intervalo de 3 a 50, sales de metales alcalinos de ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y amonio de alquil sulfatos  $C_8$  a  $C_{12}$ , sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquilsulfónicos  $C_{12}$  a  $C_{18}$  y sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquilarsulfónicos  $C_9$  a  $C_{18}$ . Los emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo  $C_8$  a  $C_{22}$ . Cuando los emulsionantes y/o los coloides protectores se usan como auxiliares para dispersar los monómeros, las cantidades usadas de los mismos están comprendidas, por ejemplo, en el intervalo del 0,1 al 5% en peso, en base a los monómeros.

Los coloides protectores útiles incluyen, por ejemplo, almidón degradado, especialmente maltodextrina. Los almidones de partida útiles para preparar los almidones degradados incluyen todos los almidones nativos, tales como almidones de maíz (maíz), trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patatas, guisantes, tapioca, sorgo o sagú. También son de interés los almidones naturales que tienen un alto contenido de amilopectina, tales como almidón de maíz ceroso y almidón de patata cerosa. El contenido de amilopectina de estos almidones es mayor del 90%, normalmente está comprendido en el intervalo del 95 al 100%. Pueden usarse también almidones modificados químicamente mediante eterificación o esterificación para preparar las dispersiones poliméricas de la presente invención. Dichos productos son conocidos y están disponibles comercialmente. Se preparan, por ejemplo, mediante esterificación de almidón nativo o almidón nativo degradado con ácidos inorgánicos u orgánicos, sus anhídridos o cloruros. Los almidones degradados fosfatados y acetilados son particularmente interesantes. El procedimiento más común para eterificar almidones consiste en tratar el almidón con compuestos orgánicos halógenos, epóxidos o sulfatos en solución acuosa alcalina. Los éteres de almidón conocidos son éteres de alquilo, éteres de hidroxialquilo, éteres de carboxialquilo y éteres de alilo. Los productos de reacción de los almidones con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio son también útiles. Son particularmente preferentes los almidones nativos degradados, más particularmente los almidones nativos degradados a maltodextrina. Otros almidones adecuados incluyen almidones modificados catiónicamente, es decir, compuestos de almidón que tienen grupos amino o grupos amonio. Los almidones degradados tienen, por ejemplo, una viscosidad  $\eta_i$  intrínseca de menos de 0,07 dl/g o menor de 0,05 dl/g. La viscosidad  $\eta_i$  intrínseca de los almidones degradados está comprendida preferentemente en el intervalo de 0,02 a 0,06 dl/g. La viscosidad  $\eta_i$  intrínseca se determina según DIN EN1628 a una temperatura de 23°C.

En una realización de la presente invención, la polimerización en emulsión se realiza en presencia de partículas de semillas. Entonces, la carga inicial comprende semilla de polímero, especialmente una semilla de poliestireno, es decir, una dispersión acuosa de polímero finamente dividido, preferentemente poliestireno, que tiene un diámetro de partícula de 20 a 40 nm.

La polimerización en emulsión se produce en un medio acuoso. El medio acuoso puede comprender, por ejemplo, agua completamente libre de iones o también mezclas de agua y un disolvente miscible, tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. En cuanto se alcanza la temperatura de polimerización particular deseada o en el intervalo de tiempo de 1 a 15 minutos, preferentemente de 5 a 15 minutos después de alcanzar la temperatura de polimerización, se inicia la adición dosificada de los monómeros. Por ejemplo, pueden bombearse al reactor de manera continua, por ejemplo, en un intervalo de 60 minutos a 10 horas, normalmente entre 2 y 4 horas. Preferentemente, la mezcla de reacción en la carga inicial se calienta a la temperatura requerida a la que se produce la polimerización. Estas temperaturas son, por ejemplo, de 80 a 130°C y preferentemente de 85 a 120°C. La polimerización puede realizarse también a presión superior a la atmosférica, por ejemplo, a presiones de hasta 15 bar, por ejemplo, de 2 a 10 bar. La adición de monómeros puede adoptar la forma de una operación por lotes, continua o por etapas.

Una vez finalizada la polimerización, opcionalmente, puede añadirse más iniciador a la mezcla de reacción y puede realizarse una polimerización posterior a la misma temperatura que la polimerización primaria o si no a una temperatura inferior o superior. Para completar la reacción de polimerización, en la mayoría de los casos será suficiente agitar la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización, por ejemplo, de 1 a 3 horas después de la adición de todos los monómeros. El pH en la polimerización puede estar comprendido, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 5. Después de la polimerización, el pH se ajusta preferentemente a un valor comprendido entre 6 y 7, por ejemplo.

Otras composiciones de revestimiento acuosas de la invención son composiciones que comprenden una dispersión polimérica secundaria. La expresión "dispersión secundaria" se refiere a aquellas dispersiones acuosas que primero se polimerizan en un medio orgánico homogéneo y, a continuación, se vuelven a dispersar en un medio acuoso con neutralización, generalmente sin la adición de emulsionantes externos.

La preparación del polímero de dispersión secundaria puede realizarse, en principio, mediante procedimientos de

polimerización por radicales en fase orgánica convencionales. El polímero (P) se prepara preferentemente en una operación de múltiples etapas del tipo ya descrito en el documento EP-A 0 947 557 (p. 31.2 - p. 41.15) o en el documento EP-A 1 024 184 (Pág. 21.53-pág. 41.9). En esta operación primero se dosifica una mezcla de monómeros hidrófobos, libre de grupos ácidos o con un bajo contenido de grupos ácidos, y, a continuación, en un momento posterior en el tiempo en la polimerización, se dosifica una mezcla de monómeros más hidrófilos, que contiene grupos ácidos.

La copolimerización se realiza preferentemente a una temperatura de 40 a 180°C, más preferentemente de 80 a 160°C. Los iniciadores (I) adecuados para la reacción de polimerización incluyen peróxidos orgánicos, tales como peróxido de di-tert-butilo, por ejemplo, o peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo y compuestos azo. Las cantidades de iniciador empleadas dependen del peso molecular deseado. Por razones de fiabilidad operativa y de mayor facilidad de manipulación, también es posible usar iniciadores de peróxido en forma de solución en disolventes orgánicos adecuados del tipo ya especificado. La velocidad de adición del iniciador (I) en el procedimiento de la invención puede controlarse de manera que se mantenga hasta el final de la alimentación de monómero (M).

La polimerización por radicales libres puede realizarse sin disolvente o en presencia de un disolvente orgánico o una mezcla de disolvente orgánico/agua que se carga en el recipiente de reacción. Los disolventes orgánicos pueden usarse en cantidades de preferentemente el 0 al 75%, más preferentemente del 0 a 30% o del 5 al 20% en peso, en base a la cantidad en peso de los monómeros. En una realización, las cantidades de disolvente orgánico se seleccionan preferentemente de manera que resulten en un contenido de disolvente orgánico del 0% al 5% en peso o menos, preferentemente del 0,1% al 5% en peso o menos en la dispersión acuosa final. La polimerización de los polímeros de dispersión secundaria se realiza preferentemente en disolventes orgánicos y excluyendo el agua. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen cualquier disolvente conocido en la tecnología de aglutinantes, siendo preferentes los que se usan típicamente como codisolventes en dispersiones acuosas. Los ejemplos de disolventes orgánicos son alcoholes, éteres, alcoholes que contienen grupos éter, ésteres, cetonas, N-metilpirrolidona, hidrocarburos no polares o mezclas de estos disolventes. Además, es posible preparar el copolímero mediante el procedimiento del documento EP-A 1 024 184, usando un copolímero hidrófobo como carga inicial. En lugar de un procedimiento de polimerización de múltiples etapas, es posible también realizar el procedimiento de la invención de manera continua (polimerización en gradiente), es decir, se añade una mezcla de monómeros con una composición cambiante, siendo las fracciones de monómero hidrófilo (con funcionalidad ácida) más altas al final de la alimentación que al inicio.

El peso Mn molecular medio en número de los copolímeros (P) de dispersión secundaria puede controlarse mediante una selección específica de los parámetros operativos, tales como la relación molar monómero/iniciador, por ejemplo, el tiempo de reacción o la temperatura, y se sitúa, en general, entre 500 g/mol y 30.000 g/mol, preferentemente entre 10.000 g/mol y 30.000 g/mol.

Antes, durante o después de la dispersión de los copolímeros (P) en agua, los grupos ácidos presentes se convierten al menos proporcionalmente en su forma de sal mediante la adición de agentes neutralizantes adecuados. Los agentes neutralizantes adecuados son aminas orgánicas o bases inorgánicas solubles en agua, tales como hidróxidos metálicos solubles, carbonatos metálicos o hidrogenocarbonatos metálicos, por ejemplo, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, por ejemplo. Los ejemplos de aminas adecuadas son butildietanolamina, N-metilmorfolina, trietilamina, etildiisopropilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetil-isopropanolamina, N-metildietanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, butanolamina, morfolina, 2-aminometil-2-metilpropanol o isofofonadiamina. En las mezclas es posible usar también, proporcionalmente, amoniaco. La trietanolamina, la N,N-dimetiletanolamina y la etildiisopropilamina son particularmente preferentes. Los agentes neutralizantes se añaden en cantidades tales que, en total, el grado teórico de neutralización de los grupos ácidos sea del 40% al 150%, preferentemente del 60% al 120%. En este caso, el grado de neutralización es la relación de los grupos básicos añadidos del componente neutralizante a las funciones ácidas del copolímero. El pH de la dispersión polimérica acuosa de la invención es preferentemente de 6 a 10, más preferentemente de 6,5 a 9.

El contenido de sólidos en la dispersión polimérica está comprendido preferentemente en un intervalo del 10% o más en peso al 90% en peso o menos, preferentemente del 40% en peso al 60% en peso, en base al peso total de la dispersión.

Los disolventes orgánicos están presentes en una cantidad de preferentemente menos del 5% en peso, más preferentemente menos del 4% en peso, más preferentemente menos del 2% en peso, en base al peso total de la dispersión acuosa. El contenido de sólidos se determina según se especifica en DIN-EN ISO 3251. Los disolventes orgánicos a reducir o a evitar incluyen acetona y otros disolventes con puntos de ebullición inferiores a 100°C.

La composición de revestimiento acuosa es preferentemente una composición de un componente que no contiene un reticulante para el polímero, especialmente un reticulante no de isocianato.

La composición acuosa contiene al menos un filosilicato. Los filosilicatos son un subgrupo de los minerales de silicato. Los filosilicatos son materiales de silicato laminado (silicatos estratificados), formados por láminas paralelas de tetraedros de silicato con Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o una relación de 2:5. Las capas tetraédricas se alternan con capas octaédricas. En las capas octaédricas hay cationes rodeados de iones hidróxido y/u oxígeno en una coordinación octaédrica. Normalmente, las propias capas están cargadas negativamente y las cargas se compensan parcialmente con cationes adicionales en los intersticios de las capas respectivas. Estos cationes adicionales deben distinguirse de los cationes anteriores en las capas octaédricas. Muchos filosilicatos pueden hincharse en agua y/o dispersarse. Este procedimiento se denomina exfoliación (o también

deslaminación).

5 El filosilicato puede ser natural o sintético. Preferentemente, tienen una relación de aspecto de al menos 50, más preferentemente mayor de 400, o mayor de 1.000 y más preferentemente mayor de 10.000. El modo de acción de barrera de los filosilicatos es debido a su alta relación de aspecto (relación anchura a espesor). Los materiales de arcilla de partida son estructuras estratificadas que pueden exfoliarse y deslaminarse de una manera conocida que, en un caso idealizado, conduce a laminillas individuales con espesores preferentemente mayores o iguales a 10 nm, idealmente de aproximadamente 1 nm correspondiente a una única capa de arcilla.

La carga de la capa es preferentemente de 0,01 a 2,0 por unidad de fórmula, preferentemente de 0,3 a 0,95 e idealmente de 0,4 a 0,6.

10 Los filosilicatos pueden estar modificados o no modificados. Los filosilicatos modificados son preferentes.

15 Los filosilicatos pueden seleccionarse de entre montmorillonita, bentonita, caolinita, mica, hectorita, fluorohectorita, saponita, beidellita, nontronita, estevensita, vermiculita, fluorovermiculita, halloysita, volkonskoita, suconita, magadita, sauconita, estibensita, estipulgitas, atapulgitas, ilitas, kenaiita, esmectita, alevardita, moscovita, paligorskita, sepiolita, silinaít, grumantita, revdita, zeolitas, tierra de Fuller, talco y mica naturales o sintéticos, o de origen sintético, como permutitas. Las esmectitas exfoliadas, modificadas orgánicamente, son las más preferentes.

Estos filosilicatos se componen de paquetes de capas o láminas de silicato individuales apiladas, cara con cara. El espesor de las láminas es típicamente de aproximadamente 1 nm y la longitud más larga de las láminas es típicamente de 50 a 1.000 nm o incluso mayor, resultando en relaciones de aspecto de 50 a 1.000. Tal como describe Breu et al. (Nanoscale 2012, 4, 5633-5639), pueden obtenerse relaciones de aspecto mayores de 10.000 para las arcillas sintéticas.

20 Las arcillas de montmorillonita (silicato de aluminio y magnesio), hectorita (silicato de magnesio y litio) son preferentes, siendo la fluorohectorita sintética la más preferente. También son preferentes los tipos de esmectita exfoliada.

Los filosilicatos sintéticos preferentes son las esmectitas sintéticas. Las esmectitas sintéticas preferentes son las de fórmula



en la que

25 M son cationes metálicos de estado de oxidación 1 a 3, o H<sup>+</sup>,

M<sup>I</sup> son cationes metálicos de estado de oxidación 2 o 3,

M<sup>II</sup> son cationes metálicos de estado de oxidación 1 o 2,

Y son monoaniones,

m para los átomos metálicos M<sup>I</sup> de estado de oxidación 3 es  $\leq 2,0$

30 y m para los átomos metálicos M<sup>I</sup> de estado de oxidación 2 es  $\leq 3,0$ ,

o es  $\leq 1,0$  y

la carga n de la capa es de 0,01 a 2,0, preferentemente de 0,3 a 0,95 e idealmente de 0,4 a 0,6.

M preferentemente tiene un estado de oxidación 1 o 2. De manera particularmente preferente, M es Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, o una mezcla de dos o más de esos iones. De manera particularmente preferente, M es Na<sup>+</sup> o Li<sup>+</sup>.

35 M<sup>I</sup> es preferentemente Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> o una mezcla de dos o más de esos iones.

M<sup>II</sup> es preferentemente Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o una mezcla de esos cationes.

Y es preferentemente OH<sup>-</sup> o F<sup>-</sup>, de manera particularmente preferente F<sup>-</sup>.

Según una realización particularmente preferente de la invención, M es Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> o una mezcla de dos o más de esos iones, M<sup>I</sup> es Mg<sup>2+</sup>, M<sup>II</sup> es Li<sup>+</sup> e Y es F<sup>-</sup>.

40 Un procedimiento de síntesis de silicatos estratificados sintéticos adecuados se describe en M. Stoter et al., Langmuir 2013, 29, 1280-1285. Un procedimiento de producción de filosilicatos adecuados y preferentes que tienen relaciones de aspecto elevadas se describe en el documento WO 2011/089089. Los filosilicatos sintéticos pueden prepararse mediante una síntesis de fusión a alta temperatura, seguida de exfoliación y/o deslaminación para dar plaquetas de filosilicatos que tienen una relación de aspecto elevada, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 2011/089089 o en el documento

45 WO 2012/175431. Mediante este procedimiento, es posible obtener plaquetas de filosilicatos que tienen una relación de aspecto promedio mayor de 400. Una ventaja adicional de las plaquetas de filosilicatos obtenibles mediante este procedimiento es que, a diferencia de las montmorillonitas y vermiculitas naturales, que tienen un color más o menos

amarillento-marrón, son incoloras. Esto permite la producción de materiales compuestos incoloros a partir de las mismas.

Los filosilicatos adecuados pueden producirse también hidrotérmicamente, por ejemplo, esmectita producida hidrotérmicamente, tal como Optigel® SH. La producción sintética de hectorita mediante procesamiento hidrotérmico es bien conocida. Por ejemplo, las patentes US N° 3.954.943 y 3.586.478 enseñan la síntesis de hectorita que contiene flúor mediante un procedimiento hidrotérmico. El documento WO 2014/164632 enseña una hectorita de zinc sintética adecuada mediante una preparación hidrotérmica.

Preferentemente, los filosilicatos se modifican superficialmente con al menos un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo seleccionado de entre grupos amino y grupos amonio. Pueden usarse diferentes tipos de modificación catiónica para reemplazar los cationes metálicos (por ejemplo, cationes de sodio) desde la superficie de los filosilicatos deslaminados. La modificación superficial puede proporcionar estabilización de los filosilicatos deslaminados o exfoliados y compatibilización con los polímeros (a) y (b).

Modificación catiónica significa que un resto orgánico se ha unido fuertemente al filosilicato mediante un tratamiento de sometimiento del filosilicato a un procedimiento de intercambio iónico, de manera que los cationes inorgánicos presentes en el filosilicato son reemplazados por cationes orgánicos que comprenden, pero que no se limitan a, un grupo orgánico unido a un grupo de sal catiónica, tal como amonio cuaternario, fosfonio, piridinio o similares, o un compuesto orgánico que contiene una sal de amina catiónica.

Los filosilicatos se hacen organofílicos mediante moléculas orgánicas o poliméricas de intercambio iónico entre las capas inorgánicas, por ejemplo, según un procedimiento descrito en la patente US N° 5.578.672. A modo de ejemplo, pueden mencionarse las arcillas organofílicas descritas en la patente US N° 6.117.932. Preferentemente, la arcilla se modifica con una sustancia orgánica mediante un enlace iónico con un ion onio que tiene preferentemente 4 o más átomos de carbono. Si el número de átomos de carbono es menor de 4, el ión de onio orgánico puede ser demasiado hidrófilo y, por lo tanto, la compatibilidad con la matriz polimérica puede reducirse. A modo de ejemplo de iones de onio orgánico, pueden mencionarse iones de hexilamonio, iones de octilamonio, iones de 2-etilhexilamonio, iones de dodecilamonio, iones de laurilamonio, iones de octadecilamonio (estearilamonio), iones de dioctildimetilamonio, iones de trioctilamonio, iones de distearildimetilamonio, iones de esteariltrimetilamonio e iones laurato de amonio. Se recomienda el uso de una arcilla que tenga la mayor superficie de contacto posible con el polímero.

Otros ejemplos de iones onio orgánicos o sus precursores usados para la modificación catiónica pueden seleccionarse de entre aminoácidos tales como glicina, alanina, lisina, ornitina o sus derivados; p.ej. monoclóhidrato de L-lisina o clóhidrato de N,N,N-trimetilglicina (= betaína); de aminoalcoholes tales como etanol amina, N,N'-dimetiletanolamina, N,N'-dimetilamino etoxietanol, dietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (= TRIS); o de aminas o amidas alcoxiladas tales como etilendiamina etoxilada (por ejemplo, Mazeen® 184, Tetronic® 90R4, Tetronic®904 o Tetronic® 1107), aminas grasas etoxiladas (por ejemplo, Lutensol® FA 12, Lutensol® FA 12K), amidas de ácidos grasos etoxilados (por ejemplo, Lutensol® FSA 10) o poliéter aminas tales como Jeffamine® M-600, M-1000, M-2005 o M-2070 de la serie Jeffamine® M o Polyamine D-230, D-400, D-2000, T- 403 o T-5000 de BASF. Los modificadores preferentes son betaína, TRIS, lisina, etilendiaminas alcoxiladas o aminas grasas etoxiladas.

La capacidad de intercambio catiónico de los filosilicatos es preferentemente de 50 a 200 miliequivalentes por cada 100 g. De manera ventajosa, la proporción de iones de onio orgánicos es de 0,3 a 3, preferentemente de 0,3 a 2 equivalentes de la capacidad de intercambio iónico de la arcilla.

Una realización de la invención es una película polimérica revestida con una composición acuosa tal como se ha descrito anteriormente, en particular, una película polimérica que comprende un revestimiento de barrera contra el oxígeno obtenible mediante el uso de una composición acuosa, tal como se ha descrito anteriormente, en la que al menos un lado de la película polimérica se ha revestido con una composición acuosa que comprende (a) al menos una dispersión acuosa de un polímero de adición polimerizado por radicales, y (b) al menos un filosilicato, en la que la dispersión polimérica acuosa tiene una conductividad eléctrica menor de 0,6 mS/cm, medida a una concentración del 2,5% en peso de sólidos y a 20°C.

La tasa de transmisión de oxígeno de la película revestida es preferentemente menos del 70% de la tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida, medida a 25°C y a 90% de humedad relativa y más preferentemente menos del 60%, o menos del 50% o menos del 40% o preferentemente menos o igual al 30%, por ejemplo, del 10 al 30% de la tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida, medida a 25°C y a 90% de humedad relativa.

La composición acuosa usada para el procedimiento de revestimiento puede comprender aditivos o auxiliares adicionales, por ejemplo, espesantes para ajustar la reología, adyuvantes de humectación o aglutinantes. Los sustratos de película polimérica preferentes son películas poliméricas que son adecuadas para el embalaje.

Las películas poliméricas preferentes están realizadas en polipropileno o polietileno orientado, en el que el polietileno puede producirse a partir de etileno mediante el procedimiento de polimerización a alta presión o mediante el procedimiento de polimerización a baja presión. Los ejemplos de otras películas poliméricas adecuadas están realizados en poliéster, tal como tereftalato de polietileno, y películas realizadas en poliamida, poliestireno y cloruro de polivinilo. En una realización, la película polimérica es biodegradable, por ejemplo, está realizada en copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables

5 y/o ácido poliláctico, siendo un ejemplo las películas Ecoflex® o las películas Ecovio®. Los ejemplos de copoliésteres adecuados son los formados a partir de alcanodíoles, en particular alcanodíoles C2 a C8, por ejemplo, 1,4-butanodiol, y a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ácidos dicarboxílicos C2 a C8, por ejemplo, ácido adípico y a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido tereftálico. Los materiales de película polimérica preferentes se seleccionan de entre tereftalato de polietileno, polipropileno orientado, polipropileno colado, polietileno, copoliésteres alifático-aromáticos biodegradables, tereftalato de polietileno metalizado, polipropileno orientado metalizado y poliamida.

10 El espesor de la película polimérica puede estar comprendido en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , en el caso de películas realizadas en poliamida de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , en el caso de películas de tereftalato de polietileno de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , en el caso de polipropileno orientado de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , en el caso de películas de cloruro de polivinilo de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , y en el caso de películas realizadas en poliestireno de aproximadamente 30-75  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, el revestimiento de barrera contra el oxígeno sobre la película polimérica libre de poros, lo cual puede analizarse mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopio electrónico de barrido (SEM).

Un objeto de la invención es un procedimiento de formación de una película polimérica con propiedades de barrera contra el oxígeno mejoradas, que comprende:

- 15
- aplicar una composición acuosa según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, a al menos un lado de la película polimérica, y
  - secar dicha composición para formar un revestimiento de barrera sobre la película polimérica.

20 La composición acuosa puede aplicarse mediante una maquinaria de revestimiento típica a una película de soporte realizada en plástico. Si se usan materiales en forma de bandas, la composición acuosa se aplica normalmente desde una cubeta mediante un rodillo aplicador y se uniformiza con la ayuda de una cuchilla de aire. Otras posibilidades adecuadas para aplicar el revestimiento usan el procedimiento de fotograbado inverso, o procedimientos de pulverización o un sistema esparcidor que usa un rodillo u otros procedimientos de revestimiento conocidos por la persona experta en la técnica. La composición acuosa puede aplicarse también en un procedimiento multi-revestimiento, en el que un primer revestimiento es seguido por un segundo o más revestimientos.

25 Otros procedimientos de revestimiento adecuados son los conocidos como procedimientos de impresión en huecograbado e impresión en relieve.

30 En lugar de usar diferentes tintas en las unidades de tinta de impresión, en este caso, el procedimiento, a modo de ejemplo, usa un procedimiento de impresión para la aplicación de la solución polimérica acuosa. Los procedimientos de impresión que pueden mencionarse son el procedimiento de impresión flexográfica como un procedimiento de impresión en relieve conocido por la persona experta en la técnica, el procedimiento de huecograbado como un ejemplo de impresión calcográfica y la impresión offset como un ejemplo de impresión de bancada plana. Pueden usarse también impresión digital moderna, impresión por inyección de tinta, electrofotografía e imagen directa.

35 Con el fin de conseguir una mejora adicional en la adhesión sobre una película polimérica, la película de soporte puede someterse previamente a un tratamiento de corona. Los ejemplos de las cantidades aplicadas a los materiales laminados son preferentemente de 0,2 a 50 g (polímero, sólido) por  $\text{m}^2$ , preferentemente de 0,5 a 20  $\text{g}/\text{m}^2$  o de 1 a 15  $\text{g}/\text{m}^2$ .

40 Con el fin de conseguir una mejora adicional en la adhesión sobre una película polimérica, puede aplicarse un revestimiento previo o una imprimación sobre la película polimérica antes de revestir la barrera de oxígeno sobre el sustrato. Dichas imprimaciones pueden estar basadas en dispersiones de poliuretano, soluciones de poliuretano, poliuretano reactivo libre de disolvente o basado en disolvente, polietilenimina, poliácridatos u otras imprimaciones conocidas por la persona experta en la técnica.

45 Una vez aplicada la composición de revestimiento acuosa a los sustratos laminados, el disolvente/agua se evapora. Para ello, a modo de ejemplo, en el caso de una operación continua, el material puede pasarse a través de un túnel de secado, que puede tener un aparato de irradiación de infrarrojos. El material revestido y seco se pasa a continuación por un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El espesor del revestimiento seco es preferentemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferente de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,7 a 5  $\mu\text{m}$ .

Los sustratos revestidos con la composición de revestimiento acuosa exhiben una acción de barrera contra el oxígeno excelente, en particular en entornos de alta humedad. Los sustratos revestidos pueden usarse, por ejemplo, como medio de embalaje, preferentemente para empaquetar alimentos. Los revestimientos tienen propiedades mecánicas muy buenas y exhiben, por ejemplo, una flexibilidad extraordinaria.

50 El revestimiento de barrera contra el oxígeno puede usarse también como un revestimiento de barrera contra otras sustancias. Dichas sustancias pueden ser dióxido de carbono, nitrógeno, bisfenol A (BPA), aceite mineral, grasa, aldehídos, grasas, plastificantes, fotoiniciadores o sustancias aromáticas.

Con el fin de obtener propiedades superficiales adicionales específicas o propiedades de revestimiento específicas de las películas poliméricas revestidas, por ejemplo, buena capacidad de impresión, o propiedades de sellado y no bloqueantes

mejoradas, o buena resistencia al agua, puede ser ventajoso revestir los sustratos revestidos con una capa de acabado que proporcione estas propiedades adicionales deseadas. Los sustratos revestidos previamente con la composición de revestimiento acuosa según la invención pueden re-revestirse fácilmente. Para el procedimiento de re-revestimiento, puede repetirse uno de los procedimientos indicados anteriormente, o puede realizarse un revestimiento repetido en un procedimiento continuo sin ningún enrollamiento y desenrollamiento intermedio de la lámina. De esta manera, la ubicación de la capa de barrera contra el oxígeno puede ser en el interior del sistema, y las propiedades superficiales están determinadas entonces por la capa de acabado. La capa de acabado tiene una buena adhesión a la capa de barrera contra el oxígeno. Debido a la buena resistencia a la humedad, en particular no es necesario aplicar un revestimiento de protección contra la humedad adicional para garantizar que la capa de barrera contra el oxígeno sea eficaz incluso a niveles de humedad relativamente elevados.

En una realización, una película polimérica de la invención comprende, además del revestimiento de barrera contra el oxígeno, al menos una capa adicional realizada en materiales seleccionados de entre el grupo que consiste en poliacrilatos, cloruro de polivinilideno (PVDC), ceras, resinas epoxi, acrilatos curables mediante UV y poliuretanos.

En una realización de la invención, una película polimérica de la invención, tal como se ha descrito anteriormente, es parte de un laminado, por ejemplo, está laminada con al menos un material adicional. El al menos un material adicional se selecciona preferentemente de entre tereftalato de polietileno, polipropileno orientado, polietileno, polipropileno colado, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, tereftalato de polietileno metalizado, polipropileno orientado metalizado, poliamida, papel y cartón.

Otro objeto de la invención es un embalaje que comprende una película polimérica o un laminado según la invención, tal como se ha descrito anteriormente.

Otro objeto de la invención es el uso de una composición acuosa según la invención, tal como se ha descrito anteriormente para proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno.

### Ejemplos

#### Determinación del tamaño de partícula

El tamaño de partícula se determina mediante fraccionamiento hidrodinámico (HDC) usando un instrumento CHDF-3000 High Resolution Particle Sizer de Matec Instrument Companies. Se usa el tipo de columna Cartridge PL0850-1020, lleno de perlas de poliestireno, y se opera con un caudal de aproximadamente 1 ml/min. Las muestras filtradas se diluyen a una absorción de aproximadamente 0,5 AU/μl con la solución eluyente. La muestra se eluye, mediante el principio de exclusión de tamaño, en función del diámetro hidrodinámico. El eluyente contiene 0,2 g/l de dodecil poli(etilenglicol éter)23 (Brij® 35), 0,5 g/l de dodecil sulfato de sodio, 0,24 g/l de dihidrogenofosfato de sodio y 0,2 g/l en peso de azida sódica en agua desionizada. El pH es de aproximadamente 5,5 a 6. El tiempo de elución se calibra usando látex de calibración de poliestireno. La medición se realiza en el intervalo de 20 nm a 1.200 nm. La detección se realiza usando un detector de UV a una longitud de onda de 254 nm.

#### Determinación de la temperatura de transición vítrea:

La temperatura de transición vítrea se mide mediante calorimetría de barrido diferencial según ASTM D 3418-08. Para el acondicionamiento, los polímeros se vierten, se secan durante la noche y a continuación se secan a 120°C en un armario de secado al vacío durante 1 hora. En la medición, la muestra se calienta a 150°C, se enfría rápidamente y, a continuación, se mide calentando a 20°C/min hasta 150°C. El valor informado es la temperatura del punto medio.

#### Medición de la acción de barrera contra el oxígeno:

El procedimiento de determinación se basa en ASTM D3985-05, usando un sensor coulombimétrico. Cada muestra se mide dos veces y se calcula el resultado medio. La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se determina en revestimientos sobre películas poliméricas a un nivel de humedad relativa (RH) del 75% o del 90%, respectivamente, y a una temperatura de 25°C. Las mediciones se realizan con aire sintético (21% de oxígeno); los resultados se extrapolan para oxígeno al 100%. Las OTRs se obtienen en un instrumento Mocon OX-TRAN 2/21 XL con un límite de detección inferior de 0,0005 cm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>.

#### Material portador:

Película polimérica de PET (tereftalato de polietileno) de Bleher Folientechnik (Ditzingen, Alemania) con un espesor de 36 μm, una cara tratada con corona.

OTR de la película plástica no revestida: 33 cm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>.

Medida de conductividad de dispersiones poliméricas:

Para determinar la conductividad y, de esta manera, el contenido de sal de las emulsiones poliméricas empleadas en las presentes investigaciones, cada dispersión se diluyó con agua destilada hasta un contenido en sólidos del 2,5% de la dispersión polimérica respectiva. A continuación, a una temperatura de 20°C, la muestra se agitó suavemente con la sonda

del sensor hasta que la lectura se mantuvo constante. Las mediciones se realizaron en un transductor de medición eléctrico, modelo Cond 330i de WTW GmbH (Weilheim, Alemania) utilizando una sonda de sensor TetraCon® 325 (constante de celda: 0,475 cm<sup>-1</sup>, intervalo de trabajo: 1 µS/cm a 2 S/cm) de WTW GmbH. Antes de registrar los valores de conductividad, el dispositivo se calibró con estándares KCl (0,01 M y 0,1 M) y aire. Cada muestra se midió dos veces y se calculó el resultado medio.

5

Dispersiones acuosas de polímeros de adición polimerizados por radicales:

Joncryl® DFC 3030	copolímero acrílico estabilizado aniónicamente, neutralizado con NH <sub>3</sub> , contenido de sólidos del 47%, disponible comercialmente en BASF SE (Ludwigshafen, Alemania), descrito en el Ejemplo 1 del documento WO 2006/115729
Joncryl® DFC 3040	copolímero de estireno-acrílico estabilizado aniónicamente, neutralizado con NH <sub>3</sub> , contenido de sólidos del 45%, disponible comercialmente en BASF SE (Ludwigshafen, Alemania), descrito en el Ejemplo 2 del documento WO 2006/115729
Vinilo-A	copolímero de estireno-acrílico estabilizado aniónicamente, neutralizado con NaOH, contenido de sólidos del 53%, procedimiento de fabricación detallado proporcionado a continuación
Vinilo-B	copolímero de estireno-acrílico estabilizado aniónicamente, neutralizado con NaOH, contenido de sólidos del 52%, procedimiento de fabricación detallado proporcionado a continuación
Vinilo-C	copolímero de estireno-butadieno estabilizado aniónicamente, neutralizado con NaOH, contenido de sólidos del 56%, procedimiento de fabricación detallado proporcionado a continuación

#### Vinilo-A

Se preparó una emulsión de monómeros compuesta por 188,35 partes de agua, 13,28 partes de un hemiester de ácido sulfúrico de un alcohol graso etoxilado (solución acuosa al 32%, sal sódica), 5,00 partes de un alcohol graso etoxilado (solución acuosa al 20%), 21,11 partes de fenoxi dodecilbenceno sulfonado (solución acuosa al 45%, sal disódica), 7,50 partes de ácido acrílico, 7,50 partes de estireno, 485,00 partes de acrilato de n-butilo y 8,00 partes de hidróxido de sodio (solución acuosa al 25%). Para preparar la solución de iniciador, se disolvieron 2,0 partes de persulfato de sodio en 38,00 partes de agua. Un reactor de vidrio de 1,5 litros se cargó con 138,70 partes de agua y 8,33 partes de un látex con semillas de poliestireno (d ~ 23 nm, 33% de sólidos), se inundó con nitrógeno y se calentó a 85°C. Cuando se alcanzó la temperatura de polimerización, se añadió el 25% de la solución de iniciador durante 5 minutos y se agitó durante otros 2 minutos a 150 rpm. A continuación, cada una de entre la emulsión de monómero y el resto de la solución de iniciador se dosificó a una velocidad uniforme durante 3 horas, seguido de un tiempo de retención post-polimerización de 30 minutos. Para agotar adicionalmente los monómeros residuales, se realizó una desodorización química suministrando a la mezcla de reacción 15,70 partes de solución acuosa de hidroperóxido de tert-butilo al 9,55% y 40,23 g de una solución acuosa de bisulfito de acetona al 6,21%, simultáneamente, durante un período de 2 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se añadieron 50,00 partes de hidróxido de sodio (solución acuosa al 5%) para la neutralización.

10

15

20

#### Vinilo-B

De manera similar a la dispersión de vinilo A, se preparó un polímero en emulsión con una T<sub>g</sub> más elevada que difería en la composición de comonómeros. La emulsión de monómeros respectiva estaba compuesta por 188,35 partes de agua, 13,28 partes de un hemiester de ácido sulfúrico de un alcohol graso etoxilado (solución acuosa al 32%, sal sódica), 5,00 partes de un alcohol graso etoxilado (solución acuosa al 20%), 21,11 partes de fenoxi dodecilbenceno sulfonado (solución acuosa al 45%, sal disódica), 7,50 partes de ácido acrílico, 60,00 partes de estireno, 432,50 partes de acrilato de n-butilo y 8,00 partes de hidróxido de sodio (solución acuosa al 25%).

25

#### Vinilo-C

Se preparó una primera solución de monómero compuesta por 281,44 partes de agua, 220,00 partes de un alcohol tridecílico etoxilado (solución acuosa al 20%), 88,00 partes de pirofosfato de sodio (solución acuosa al 3%) y 110,00 partes de acrilamida (solución acuosa al 50%). Se preparó una segunda solución de monómero compuesta por 1.379,40 partes de estireno y 17,60 partes de tert-dodecil mecaptano. Un reactor metálico de 6,0 litros con un agitador MIG de 3 etapas se cargó con 1.034,80 partes de agua y 42,07 partes de látex con semillas de poliestireno (d ~ 23 nm, 33% de sólidos), se inundó con nitrógeno y se calentó a 95°C; a 90°C, se añadieron lentamente 18,07 partes de persulfato de sodio (solución acuosa al 7%) y se agitó a 200 rpm. Cuando se alcanzó la temperatura de polimerización, se inició al mismo tiempo la premezcla de varias alimentaciones antes de que entraran al recipiente de polimerización: la primera solución de monómero durante más de 2,5 horas, la segunda solución de monómero, así como 765,560 partes de butadieno se dosificaron durante más de 4,5 horas y se añadieron 343,36 partes de persulfato de sodio (solución acuosa al 7%) durante más de 5,5 horas. Cuando terminó la última alimentación, el reactor se mantuvo durante otra hora a 95°C para la post-polimerización. A continuación, la mezcla se neutralizó con 22,00 partes de hidróxido de sodio (solución acuosa al 5%) y se enfrió a 85°C. Para agotar adicionalmente los monómeros residuales, se llevó a cabo una desodorización química suministrando a la mezcla de reacción 66,00 partes de solución acuosa de hidroperóxido de tert-butilo al 10% y 47,02 g de

30

35

40

una solución acuosa de bisulfito de acetona al 13,1%, simultáneamente, durante un período de 1,5 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

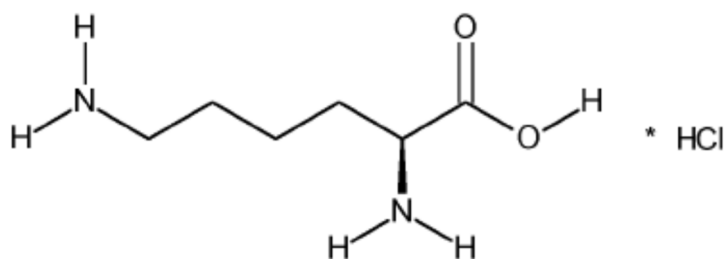
Filosilicatos:

Na-hect      fluorohectorita de sodio sintética

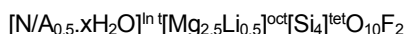
L-hect      hectorita modificada con L-lisina

Agentes de modificación:

- 5 L-lisina: monohidrato de ácido (S)-2,6-diaminohexanoico  $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ , grado de reactivo  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich GmbH, Alemania.



15 El tipo de filosilicato usado en los ejemplos es del tipo esmectita exfoliada con una carga de capa de 0,5 por unidad de fórmula (p.f.u.). El procedimiento de síntesis del filosilicato usado se describe en M. Stoter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, Langmuir 2013, 29, 1280-1285. El filosilicato es una fluorohectorita de sodio sintética (Na-hect) y tiene una capacidad de intercambio catiónico de 127 meq/100 g. La fórmula química es:



Modificación de la fluorohectorita de sodio:

20 Se usó una modificación catiónica para reemplazar los cationes de sodio desde la superficie del silicato estratificado deslaminado. La modificación proporciona una estabilización de los silicatos estratificados deslaminados y una compatibilización del silicato estratificado con la matriz polimérica dentro de la suspensión y en la etapa de secado de la formación de película.

### Ejemplo 1: Modificación de Na-hect deslaminada (L-hect)

25 En un tubo de centrifuga de 50 ml, se suspendieron 0,25 g de Na-hect en 30 ml de agua destilada. Para la modificación superficial de la Na-hect, se añadió un 125% de CEC (capacidad de intercambio catiónico) del agente de modificación L-Lisina (disuelto en 5 ml de agua destilada) y se colocó en un agitador superior durante 12 horas. Posteriormente, la Na-hect modificada se centrifugó a 10.000 rpm, el sobrenadante separado se desechó y la Na-hect modificada se volvió a suspender en agua destilada y se añadió una vez más un 125% de CEC del agente de modificación L-Lisina (disuelto en 5 ml de agua destilada) y se colocó en un agitador superior durante 12 horas para garantizar una modificación superficial completa de la Na-hect. Una vez más, la Na-hect modificada se centrifugó a 10.000 rpm y el sobrenadante separado se descartó y la arcilla completamente modificada resultante (= L-hect) se lavó con agua destilada hasta que la conductividad del sobrenadante separado fue menor de 25  $\mu S/cm$ .

### Ejemplo 2: Procedimiento general

35 Fabricación de la formulación de revestimiento mediante suspensión de filosilicato Na-hect modificado en dispersiones poliméricas y preparación de películas de barrera

40 Bajo agitación, la arcilla modificada con lisina (= L-hect) sintetizada en el Ejemplo 1 se añadió a la cantidad requerida de dispersión polimérica para producir una suspensión con 20% en peso (en base al material inorgánico, es decir, sin agente de modificación) de filosilicato en el material sólido final (la cantidad de agente de modificación se calculó en el lado del polímero). El contenido final de sólidos se ajustó al 2,5% en peso mediante la adición de cantidades respectivas de agua destilada, dando una formulación lista para usar que se aplicó en el lado tratado con corona de un sustrato de PET precalentado (70°C) mediante una rasqueta (18 mm/s, anchura de rendija de 60  $\mu m$ ). La película de revestimiento resultante se secó primero a condiciones ambientales, a continuación, a 80°C durante 48 horas y tenía un espesor de película seca de 1-2  $\mu m$  (aproximadamente 1,6  $\mu m$ ). Posteriormente, el revestimiento se analizó para determinar sus propiedades de barrera contra el oxígeno. Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 1.

### Ejemplos 3 a 7:

Preparación de formulaciones de revestimiento mediante suspensión de filosilicato Na-hect modificado en emulsiones

poliméricas de "baja conductividad" y preparación de películas de barrera

- 5 En una primera etapa, Joncryl® 3030, Joncryl® 3040, así como los polímeros de emulsión de vinilo Vinyl-A a Vinyl-C se procesaron posteriormente mediante diálisis para eliminar el exceso de "sal subyacente". Con este propósito, las muestras se diluyeron hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 20% y se dializaron contra agua destilada ( $\kappa = 0,01$  mS/cm) empleando una celda Amicon® Stirred Cell de 350 ml de Merck Millipore (Darmstadt, Alemania) con una membrana de filtro Whatman® Nuclepore™ Track-Etched (N° 111503, 76 mm de diámetro, tamaño de poro de 0,05  $\mu\text{m}$ ) hasta que la conductividad  $\kappa$  eléctrica del eluyente se mantuvo a niveles bajos constantes. Posteriormente, se siguió el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2 empleando los polímeros en emulsión dializados respectivos.

**Ejemplos comparativos C2:**

- 10 Películas de barrera basadas en emulsiones poliméricas libres de arcilla

Los polímeros de emulsión de vinilo Joncryl® 3030, 3040 y Vinil-A a Vinil-C se diluyeron, tal como se recibieron, con agua destilada hasta un grado en el que las reducciones respectivas mediante rasqueta (18 mm/s, anchura de rendija de 60  $\mu\text{m}$ ) produjeron un espesor de película comparable al de los Ejemplos 3 a 7 (aproximadamente 1,6  $\mu\text{m}$ ).

**Ejemplos comparativos C3-C7:**

- 15 Preparación de formulaciones de revestimiento mediante suspensión de filossilicato Na-heck modificado en emulsiones poliméricas de "alta conductividad" y preparación de películas de barrera

Se siguió el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2 empleando Joncryl® 3030, Joncryl® 3040, así como polímeros de emulsión de vinilo Vinilo-A a Vinilo-C "tal como se recibieron", es decir, sin postratamiento adicional en su nivel prístino de "sal subyacente".

- 20 Tabla 1: Propiedades de barrera contra el oxígeno de los revestimientos basados en emulsión de polímero OTR de una película polimérica no revestida = 33,0 [ $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{día}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ]

Ejemplo	Emulsión de polímero	Tamaño de partícula [nm]	Post-tratamiento	Conductividad [mS/cm]	OTR (75% h.r.) [ $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{día}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ]	OTR (90% h.r.) [ $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{día}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ]
Joncryl® 3030 <sup>1)</sup>	Joncryl® 3030	071	Ninguno	1,29	33,0	
C-3	Joncryl® 3030	071	Ninguno	1,29	27,0	
3	Joncryl® 3030	071	Dializado	0,08		21,6
Joncryl® 3040 <sup>1)</sup>	Joncryl® 3040	059	Ninguno	1,36	33,0	
C-4	Joncryl® 3040	059	Ninguno	1,36	21,7	
4	Joncryl® 3040	059	Dializado	0,06		10,6
C-5	Vinilo-A	161	Ninguno	0,72	34,5	
5	Vinilo-A	161	Dializado	0,04		21,8
C-6	Vinilo-B	164	Ninguno	0,63	34,0	
6	Vinilo-B	164	Dializado	0,04		17,0
Vinilo-C <sup>1)</sup>	Vinilo-C	164	Ninguno	0,47	33,0	
C-7	Vinilo-C	164	Ninguno	0,47	17,5	
7	Vinilo-C	164	Dializado	0,02		8,5

<sup>1)</sup> dispersión de polímero pura sin arcilla

Tal como puede apreciarse en los datos de la Tabla 1, las películas poliméricas puras de cualquier química bajo evaluación no exhiben ningún comportamiento de barrera en absoluto con valores de OTR en el intervalo del sustrato de PET no revestido. Con la incorporación de un 20% en peso de carga de arcilla de relación de aspecto elevada, se mejoran las propiedades de barrera, tal como lo demuestra una reducción sustancial en las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) en comparación con las películas poliméricas libres de arcilla respectivas. Para cada par de muestras, es decir, Ejemplo C-3 frente a 3, puede observarse una clara tendencia en el sentido de que las propiedades de barrera de la película de nanocompuesto final se correlacionan con la conductividad de la dispersión polimérica correspondiente, es decir, si la conductividad de una dispersión al 2,5% es elevada, los valores de OTR también son elevados. De esta manera, ambos grados de Joncryl® descritos en la sección experimental del documento WO 2006/115729 como resinas aglutinantes adecuadas para revestimientos de barrera rellenos de arcilla exhiben elevadas conductividades de  $> 1,0$  mS/cm y muestran solo unas propiedades moderadas de barrera contra el oxígeno en la configuración de ensayo de la presente memoria. Los valores OTR (75% h.r.) a una carga de arcilla del 20% en peso permanecen a un nivel del 65-80%, es decir, OTR (75% h.r.)  $> 20$  cm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>. Cuando su conductividad se reduce por debajo de un cierto umbral de  $\leq 0,6$  mS/cm, preferentemente  $\leq 0,5$  mS/cm, la barrera contra el O<sub>2</sub> mejora significativamente. Lo mismo se cumple para los polímeros en emulsión Vinilo-A a -C donde, en cada caso, la muestra dializada de baja conductividad exhibe un valor OTR más bajo que su contraparte prístina, incluso bajo condiciones de ensayo más exigentes de 90% h.r. frente al 75% h.r. Debido a los grupos hidrófilos de los polímeros dispersos, se esperarí una absorción de agua y valores de OTR más bajos a una humedad más elevada (90% h.r.) en comparación con las mediciones a menor humedad (75% h.r.). Sorprendentemente, los valores de OTR de todas las muestras 3 a 7 de baja conductividad muestran valores OTR más bajos que sus contrapartes C3 a C7 de alta conductividad, incluso a niveles de humedad tan elevados como el 90% h.r.

## REIVINDICACIONES

## 1. Composición de revestimiento acuosa que comprende

5 (a) al menos una dispersión acuosa de un polímero de adición polimerizado por radicales, en el que el polímero dispersado es al menos un polímero seleccionado de entre el grupo que consiste en copolímeros acrílicos, copolímeros estireno-acrílicos, copolímeros vinil-acrílicos, copolímeros estireno-butadieno, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilideno, y

(b) al menos un filosilicato,

en la que la dispersión polimérica acuosa tiene una conductividad eléctrica menor de 0,6 mS/cm, medida a una concentración del 2,5% en peso de sólidos y a 20°C.

## 10 2. Composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 1, en la que la composición acuosa contiene

(a) del 10 al 90% en peso, con referencia al contenido de sólidos, del polímero; y

(b) del 5 al 75% en peso, con referencia al contenido de sólidos, del filosilicato.

3. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición es una composición de un componente que no contiene un reticulante para el polímero.

15 4. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la dispersión polimérica es una dispersión polimérica secundaria, polimerizada en un disolvente orgánico o en masa y, a continuación, dispersada en agua; o en la que la dispersión polimérica es una dispersión polimérica primaria, polimerizada en agua mediante polimerización en emulsión o en suspensión y, a continuación, reduciendo la cantidad de componentes iónicos en la dispersión polimérica.

20 5. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero dispersado es obtenible mediante polimerización iniciada por radicales libres a partir de uno o más monómeros polimerizables por radicales libres, etilénicamente insaturados, seleccionados de entre el grupo que consiste en compuestos vinil aromáticos, dienos alifáticos conjugados, ácidos etilénicamente insaturados, carboxamidas etilénicamente insaturadas, carbonitrilos etilénicamente insaturados, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturados, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> monohídricos, ésteres alílicos de ácidos carboxílicos saturados, éteres vinílicos, cetonas vinílicas, ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, N-vinilformamida, N,N-dialquilaminoalquil acrilamidas, N,N-dialquilaminoalquil metacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquil acrilatos, N,N-dialquilaminoalquil metacrilatos, haluros de vinilo, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de los mismos.

30 6. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero se selecciona de entre

35 (i) copolímeros de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un compuesto vinil aromático, preferentemente estireno o metilestireno, de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un dieno alifático conjugado, preferentemente butadieno, de 0,1 a 10 partes en peso de al menos un ácido etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y de 0 a 20 partes en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, en el que las partes en peso de monómero suman 100;

40 (ii) copolímeros de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un compuesto vinil aromático, preferentemente estireno o metilestireno, de 19,8 a 80 partes en peso de al menos un monómero de acrilato seleccionado de entre acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo o su mezcla, de 0,1 a 10 partes en peso de al menos un ácido etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y de 0 a 20 partes en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, en el que las partes en peso de monómero suman 100;

45 (iii) copolímeros de acetato de vinilo y al menos un monómero de (met)acrilato seleccionado de entre acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo;

(iv) copolímeros de etileno-acetato de vinilo;

50 (v) copolímeros de acrilato compuestos por una cantidad mayor o igual a 80 partes en peso, preferentemente al menos 90 partes en peso de al menos un monómero de acrilato seleccionado de entre acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de propilheptilo o su mezcla y una cantidad nula o menor o igual a 15 partes en peso de al menos un monómero adicional, diferente del monómero de acrilato.

7. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero se

prepara a partir de butadieno o mezclas de butadieno y estireno en una cantidad de al menos el 60% en peso o a partir de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 o mezclas de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 y estireno en una cantidad de al menos el 60% en peso.

5 8. Composición de revestimiento acuosa según la reivindicación anterior, en la que el compuesto vinil aromático se selecciona de entre estireno, metilestireno y su mezcla; el dieno alifático conjugado se selecciona de entre 1,3-butadieno, isopreno y su mezcla; y el ácido etilénicamente insaturado se selecciona de entre uno o más compuestos del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido viniláctico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido vinilfosfónico y sales de los mismos.

10 9. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso del polímero dispersado al filossilicato es de 95:5 a 50:50.

10. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filossilicato se selecciona de entre esmectitas modificadas orgánicamente, exfoliadas.

15 11. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filossilicato es un filossilicato natural o sintético con una relación de aspecto de más de 400, preferentemente más de 1.000 o más de 10.000.

12. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filossilicato es una esmectita sintética de fórmula



20 en la que

M son cationes metálicos de estado de oxidación 1 a 3 o H<sup>+</sup>,

M<sup>I</sup> son cationes metálicos de estado de oxidación 2 o 3,

M<sup>II</sup> son cationes metálicos de estado de oxidación 1 o 2,

Y son mono-aniones,

25 m, para los átomos metálicos M<sup>I</sup> de estado de oxidación 3, es  $\leq 2,0$

y m, para los átomos metálicos M<sup>I</sup> de estado de oxidación 2, es  $\leq 3,0$ ,

o es  $\leq 1,0$  y

la carga de capa n es de mayor o igual a 0,01 a menor o igual a 2,0.

30 13. Composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el filossilicato está modificado en su superficie con al menos un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo seleccionado de entre grupos amino y grupos amonio.

14. Película polimérica, revestida con una composición de revestimiento acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película polimérica puede ser parte de un laminado.

35 15. Película polimérica según la reivindicación anterior, en la que la tasa de transmisión de oxígeno de la película revestida es menos del 70%, preferentemente menos del 40% de la tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida, medida a 25°C y a 90% de humedad relativa.

40 16. Película polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15, en la que el material de la película polimérica se selecciona de entre tereftalato de polietileno, polipropileno orientado, polietileno, polipropileno colado, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, tereftalato de polietileno metalizado, polipropileno orientado metalizado y poliamida y en la que el espesor de la capa de revestimiento después del secado es preferentemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ .

17. Embalaje que comprende una película polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16.

18. Procedimiento de formación de una película polimérica con propiedades de barrera contra el oxígeno mejoradas que comprende: aplicar una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 a al menos un lado de una película polimérica y secar dicha composición para formar un revestimiento de barrera sobre la película polimérica.

45 19. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno.