

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 939**

51 Int. Cl.:

**C09D 123/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2015 PCT/GB2015/051444**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15173588**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2015 E 15723748 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3143089**

54 Título: **Composición de recubrimiento**

30 Prioridad:

**15.05.2014 GB 201408675**

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

**28.04.2021**

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)  
43, quai de Grenelle  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PRATT, GARETH y  
BIZA, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 821 939 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**

## Composición de recubrimiento

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere en general a composiciones de recubrimiento y productos recubiertos con dichas composiciones de recubrimiento. La presente invención también se refiere a un método para elaborar dichas composiciones de recubrimiento y a un método para elaborar dichos productos recubiertos. En ciertas realizaciones, la presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento de papel y papel recubierto.

## Antecedentes de la invención

15 Las composiciones de recubrimiento se usan ampliamente para recubrir numerosos tipos de materiales que se usan para numerosas aplicaciones. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden usarse para recubrir materiales que se usan para empacar productos tales como productos alimenticios y bebidas, productos electrónicos, productos automotrices, productos médicos/farmacéuticos y productos cosméticos. El material recubierto puede ser, por ejemplo, papel o similar.

20 En algunas aplicaciones, es deseable que la composición de recubrimiento reduzca o evite la penetración de sustratos tales como gas, vapor o líquido a través del material recubierto. Por ejemplo, puede ser deseable que la composición de recubrimiento reduzca o evite la penetración de agua a través del material recubierto. En algunas aplicaciones, es deseable que las composiciones de recubrimiento se puedan usar como recubrimientos termosellados.

25 Las composiciones de recubrimiento generalmente comprenden uno o más aglutinantes tales como polímeros naturales y sintéticos (por ejemplo, látex o polietileno), ceras y resinas. A menudo es deseable reducir la cantidad de ciertos aglutinantes utilizados en las composiciones de recubrimiento, por ejemplo por razones medioambientales y/o de coste.

30 Las composiciones de recubrimiento también pueden comprender uno o más materiales en partículas inorgánicas. Los materiales en partículas inorgánicas pueden, por ejemplo, contribuir a las propiedades de barrera de la composición de recubrimiento. Alternativamente, la presencia de materiales en partículas inorgánicas puede reducir la cantidad de otros componentes (por ejemplo, aglutinante) en la composición de recubrimiento, por ejemplo sin tener un efecto significativamente perjudicial sobre las propiedades de barrera de la composición. Los materiales en partículas inorgánicas también pueden, por ejemplo, afectar las propiedades del material recubierto. Por ejemplo, los materiales en partículas inorgánicas también pueden afectar el color, la opacidad, el brillo, el lustro o la dureza del material recubierto (por ejemplo, papel).

40 El documento US 2009/098395 se refiere a una composición de recubrimiento de barrera que comprende (a) un aditivo de nanoarcilla en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a 50% en peso de dicho recubrimiento de barrera, en donde dicho aditivo de nanoarcilla comprende plaquetas de nanoarcilla sin tratar; y (b) un recubrimiento base en una cantidad de aproximadamente 50% en peso a 99% en peso de dicho recubrimiento barrera, en donde dicho caso el recubrimiento comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en cloruro de polivinilideno (PVdC), alcohol de poli(vinilo) (PVOH), alcohol etileno vinílico (EVOH), copolímeros de acrilato y mezclas de los mismos. El documento US 2012/121893 se refiere a sustratos de revestimiento de liberación y revestimientos de liberación producidos a partir de ellos en donde el sustrato incluye una capa de recubrimiento que contiene un aglutinante y un talco de hiperplaca. El documento US 2011/293957 se refiere a una composición de recubrimiento de barrera basada en biopolímero en donde dicha composición de recubrimiento de barrera basada en biopolímero comprende un plastificante, una arcilla de tamaño nano y un biopolímero que comprende almidón nativo y/o un almidón degradado y/o un almidón modificado químicamente. El documento US 2013/280545 se refiere a composiciones tales como papeles rellenos y de recubrimiento, que pueden incluir celulosa microfibrilada y materiales en partículas inorgánicas.

55 Por lo tanto es deseable proporcionar composiciones de recubrimiento alternativas y/o mejoradas. Puede, por ejemplo, ser deseable proporcionar composiciones de recubrimiento que tengan propiedades de barrera mejoradas, lo que a su vez puede permitir que se use un peso de recubrimiento reducido. Puede, por ejemplo, ser deseable proporcionar composiciones de recubrimiento que contengan una cantidad reducida de aglutinante. Por ejemplo, también puede ser deseable proporcionar composiciones de recubrimiento que sean más favorables para el medio ambiente, por ejemplo, que sean más fácilmente reciclables.

## Resumen de la invención

65 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo,

un copolímero de ácido etileno acrílico), y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

5 Las composiciones de recubrimiento de cualquier aspecto de la presente invención pueden usarse para hacer productos recubiertos. Por lo tanto, de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un producto recubierto con una composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido etileno acrílico), y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

10 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar una composición de recubrimiento que comprende combinar un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido etileno acrílico), y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

15 De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un producto recubierto que comprende proporcionar un producto para ser recubierto y recubriendo el producto con una composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un etileno copolímero de ácido acrílico), y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

20 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el polímero se selecciona de estireno butadieno, ácido etileno acrílico, tereftalato de polietileno, látex acrílico de estireno y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, los monómeros de alquileno son monómeros de etileno. En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, los monómeros de ácido insaturado son monómeros de ácido acrílico. Por lo tanto, en ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el copolímero es un copolímero de ácido etileno acrílico (EAA).

25 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, al menos el 30% de los grupos ácidos presentes en el polímero, por ejemplo copolímero, están neutralizados.

30 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento es una dispersión acuosa.

35 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el al menos un filosilicato tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 50. En ciertas realizaciones, el al menos un filosilicato tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 75. En En ciertas realizaciones, el al menos un filosilicato tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 100.

40 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el al menos un filosilicato es talco. En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el al menos un filosilicato es caolín.

45 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el copolímero está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 80% en peso de la composición seca. En ciertas realizaciones, el copolímero está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 60% en peso de la composición seca.

50 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el al menos un filosilicato está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 20% a aproximadamente 90% en peso de la composición seca. En ciertas realizaciones, el al menos un filosilicato está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 40% a aproximadamente 90% en peso de la composición seca.

55 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos 1.5 veces menor que el MVTR de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un filosilicato, en donde MVTR se mide a 37.8°C y 90% de humedad relativa. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento tiene un MVTR que es al menos 2.5 veces menor que el MVTR de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un filosilicato, en donde el MVTR se mide a 37.8°C y 90% de humedad relativa. En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene un MVTR que es al menos 3.5 veces menor que el MVTR de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un filosilicato, en donde el MVTR se mide a 37.8°C y 90% de humedad relativa. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento tiene un MVTR que es al menos 4 veces más bajo que el MVTR de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un filosilicato, en donde el MVTR se mide a 37.8°C y 90% de humedad relativa.

- 5 En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene una  
 10 tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es menor de aproximadamente 150 gsm/día o menor de  
 15 aproximadamente 100 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa,  
 20 usando un peso de recubrimiento de aproximadamente 13 gsm de dicha composición de recubrimiento. En ciertas  
 25 realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene una tasa de  
 30 transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es inferior a aproximadamente 150 gsm/día cuando se mide de  
 35 acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa, usando un peso de recubrimiento de  
 40 aproximadamente 13 gsm de dicha composición de recubrimiento en un papel base sin madera, en donde el papel  
 45 base está recubierto previamente con una composición de prerrecubrimiento que comprende carbonato de calcio  
 50 que tiene al menos 60% de partículas más pequeñas que 2  $\mu\text{m}$  y menos de 15 pph de látex, y el papel de  
 55 recubrimiento previo tiene un valor Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por  $\text{m}^2$  cuando se mide de  
 60 acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto. En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención,  
 la composición de recubrimiento tiene un MVTR que es inferior a aproximadamente 100 gsm/día cuando se mide de  
 acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa, usando un peso que recubre proxímadamente 13  
 gsm de dicha composición de recubrimiento en un papel base sin madera, en donde el papel base está recubierto  
 previamente con una composición de prerrecubrimiento que comprende carbonato de calcio que tiene al menos un  
 60% de partículas más pequeñas que 2  $\mu\text{m}$  y menos de 15 pph de látex, y el papel recubierto previamente tiene un  
 valor de Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por  $\text{m}^2$  cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441  
 duración 1 minuto.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene una  
 tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es inferior a aproximadamente 40 gsm/día cuando se mide de  
 acuerdo con TAPPI T448 a 23°C y 50% de humedad relativa, usando un peso que recubre de aproximadamente 13  
 gsm en un papel base sin madera, en donde el papel base está recubierto previamente con una composición de  
 prerrecubrimiento que comprende carbonato de calcio que tiene al menos 60% de partículas más pequeñas que 2  
 $\mu\text{m}$  y menos de 15 pph de látex, y el papel recubrimiento previamente tiene un valor Cobb de menos de 60 gramos  
 de agua embebida por  $\text{m}^2$  cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene un  
 valor de Cobb de menos de aproximadamente 30 gsm cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1  
 minuto, usando un peso que recubre de aproximadamente 9 gsm de la composición de recubrimiento.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el valor de MVTR o Cobb se mide usando un  
 papel base que está recubierto con una composición de prerrecubrimiento, en donde la composición de  
 prerrecubrimiento tiene un peso que recubre igual o mayor que aproximadamente 12 gsm.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el producto recubierto es un producto de  
 papel recubierto.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el peso del recubrimiento (peso que recubre)  
 es igual o inferior que aproximadamente 15 gsm. En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente  
 invención, el peso del recubrimiento es igual o inferior a aproximadamente 10 gsm. En ciertas realizaciones de  
 cualquier aspecto de la presente invención, el peso del recubrimiento es igual o inferior a aproximadamente 5 gsm.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el producto recubierto tiene una tasa de  
 transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 1.5 veces menor, por ejemplo al  
 menos 2.5 veces menor, por ejemplo al menos 3.5 veces menor que el MVTR de un producto correspondiente  
 recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un filosilicato, en  
 donde MVTR se mide a 37.8°C y 90% de humedad relativa. En ciertas realizaciones, el producto recubierto tiene  
 una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 4 veces menor que el  
 MVTR de un producto correspondiente recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no  
 comprende al menos un filosilicato, en donde MVTR es medido a 37.8°C y 90% de humedad relativa.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el producto recubierto tiene una tasa de  
 transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es inferior a aproximadamente 150 gsm/día, por ejemplo, inferior a  
 aproximadamente 100 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa y  
 usando un peso que recubre aproximadamente 13 gsm.
- En ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención, el producto recubierto tiene una tasa de  
 transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es inferior a aproximadamente 40 gsm/día cuando se mide de  
 acuerdo con TAPPI T448 a 23°C y 50% de humedad relativa y usando un peso que recubre de aproximadamente 13  
 gsm.
- Ciertas realizaciones de cualquier aspecto de la presente invención pueden proporcionar una o más de las  
 siguientes ventajas:

- propiedades de barrera mejoradas (por ejemplo, ratas de transmisión de vapor de humedad mejoradas y/o valor de Cobb mejorado);
- propiedades de sellado térmico mejoradas;
- peso de recubrimiento reducido (por ejemplo, peso de recubrimiento reducido en papeles más delgados);
- 5 • cantidad reducida de aglutinante en el recubrimiento;
- cantidad reducida de surfactante en el recubrimiento
- un recubrimiento más favorable al medio ambiente;
- un recubrimiento que se puede aplicar como parte de la preparación normal del papel sin requerir equipos adicionales, tales como equipos de extrusión.

10 Los detalles, ejemplos y preferencias proporcionados en relación a cualquiera en particular uno o más de los aspectos indicados de la presente invención se aplican igualmente a todos los aspectos de la presente invención. La presente invención abarca cualquier combinación de las realizaciones, ejemplos y preferencias descritas en el presente documento en todas las variaciones posibles de las mismas, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, o se contradiga claramente por el contexto.

15 Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que una composición de recubrimiento que comprende un polímero, tal como un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado, y al menos un filosilicato laminar que muestra propiedades mejoradas en comparación con una composición de recubrimiento que comprende un polímero, tal como un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado, pero que no comprende el al menos un filosilicato laminar. La presente invención también se basa en el sorprendente hallazgo adicional de que las composiciones de recubrimiento que comprenden un polímero, tal como un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado, y al menos un filosilicato laminar que funcionan sinérgicamente para proporcionar una mayor mejora en propiedades, tales como transmisión de vapor de humedad, en comparación con la mejora mostrada para las composiciones de recubrimiento que comprenden diferentes aglutinantes con al menos un filosilicato o composiciones de recubrimiento que no comprenden al menos un filosilicato laminar.

30 Los diversos aspectos de la presente invención pueden ser más ventajosos porque las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden estar basadas en agua. Además, los diversos aspectos de la presente invención pueden ser ventajosos porque el papel recubierto con estas composiciones de recubrimiento, que comprende, por ejemplo, copolímeros de ácido etileno acrílico, son más fácilmente reciclables que el papel provisto con recubrimientos de cera o recubrimientos de polietileno. Los diversos aspectos de la presente invención pueden ser además ventajosos porque usan aglutinantes que son adecuados para su uso en el envasado de alimentos (por ejemplo, aglutinantes sin cera). Además, las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden ser más convenientes porque un convertidor puede tener equipo de recubrimiento pero no equipo de extrusión.

40 Composiciones de recubrimiento

Se proporciona en el presente documento una composición de recubrimiento que comprende un polímero y al menos un filosilicato. Se proporciona en el presente documento una composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado y al menos un filosilicato. El polímero (por ejemplo, el copolímero) y el filosilicato pueden ser como se definen en el presente documento.

La presente invención proporciona en el presente documento una composición de recubrimiento que comprende, que consiste esencialmente en o que consiste en un copolímero que comprende, que consiste esencialmente en o que consiste en monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado, y al menos un filosilicato laminar que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

La composición de recubrimiento puede ser una dispersión/suspensión acuosa. El contenido de sólidos de la composición de recubrimiento puede ser adecuadamente tan alto como sea posible mientras se siga obteniendo una composición fluida adecuada que se pueda usar en el recubrimiento. El contenido de sólidos de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 10% a aproximadamente 70% en peso de la composición. Por ejemplo, el contenido de sólidos de la composición puede ser de aproximadamente 10% a aproximadamente 60%, por ejemplo de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso de la composición. En ciertas realizaciones, el contenido de sólidos de la composición puede ser de aproximadamente 20% a aproximadamente 60%, por ejemplo de aproximadamente 30% a aproximadamente 60% en peso de la composición. En ciertas realizaciones, el contenido de sólidos de la composición puede ser de aproximadamente 35% a aproximadamente 55%, por ejemplo de aproximadamente 45% a aproximadamente 55%, por ejemplo aproximadamente 55%, en peso de la composición. Por ejemplo, el contenido de sólidos de la composición puede ser de aproximadamente 40% a aproximadamente 50%, por ejemplo aproximadamente 45% en peso de la composición. Después de la aplicación de

la composición de recubrimiento acuosa al producto deseado, la composición de recubrimiento puede dejarse secar. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento puede estar en forma de un residuo seco que comprende un polímero, por ejemplo un copolímero que comprende monómeros de alqueno y monómeros de ácido insaturado, y al menos un fosilicato.

Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden ser, por ejemplo, composiciones de recubrimiento de barrera. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden reducir o evitar la permeación de gases y/o vapores y/o líquidos a través del recubrimiento. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden reducir o evitar la penetración de agua a través del recubrimiento.

La composición de recubrimiento puede, por ejemplo, tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 1.5 veces menor que la de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un fosilicato cuando se mide MVTR a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR que es al menos aproximadamente 2 veces más bajo, por ejemplo al menos aproximadamente 2.5 veces más bajo, por ejemplo al menos aproximadamente 3 veces más bajo que el de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un fosilicato cuando el MVTR se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR que es al menos aproximadamente 3.5 veces más bajo que el de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un fosilicato cuando el MVTR se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. La composición de recubrimiento puede, por ejemplo, tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 4 veces más bajo que el de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un fosilicato cuando se mide MVTR a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 4.5 veces más bajo que el de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende al menos un fosilicato cuando se mide MVTR a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa.

La "composición correspondiente que no comprende al menos un fosilicato" puede, por ejemplo, ser sustancialmente idéntica, por ejemplo idéntica, a la composición con la que se está comparando, excepto que no comprende ningún fosilicato. Por ejemplo, la "composición correspondiente que no comprende al menos un fosilicato" puede ser sustancialmente idéntica, por ejemplo idéntica, a la composición con la que se está comparando, excepto que comprende un fosilicato que no tiene un factor de forma igual a o mayor que aproximadamente 40. La "composición correspondiente que no comprende al menos un fosilicato" puede, por ejemplo, ser proporcionada con el mismo peso que recubre que la composición con la que se está comparando.

La composición de recubrimiento puede tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es inferior a aproximadamente 150 gsm/día cuando se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR que es inferior a aproximadamente 120 gsm/día, por ejemplo, inferior a aproximadamente 100 gsm/día cuando se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR que es inferior a aproximadamente 80 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 60 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 50 gsm/día cuando se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR que es inferior a aproximadamente 45 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 40 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 35 gsm/día cuando se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR que es inferior a aproximadamente 30 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 25 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 20 gsm/día cuando se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa.

A menos que se indique lo contrario, la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) medida a alta temperatura y alta humedad (por ejemplo, 37.8°C y 90% de humedad relativa) se mide de acuerdo con TAPPI T464. Esto a veces puede ser referido como tasa de transmisión de vapor de humedad de selva o tropical. El MVTR a alta temperatura y alta humedad se puede medir a 37.8°C y 90% de humedad relativa. El peso que recubre el recubrimiento puede ser igual o inferior a aproximadamente 13 gsm. El sustrato utilizado puede ser un papel base sin madera. El papel base se puede prerrecubrir con una composición de prerrecubrimiento. El peso que recubre de la composición prerrecubrimiento puede ser igual a 12 gsm o puede ser mayor de 12 gsm. La composición de prerrecubrimiento puede comprender carbonato de calcio que tiene al menos un 60% de partículas menores de 2 µm y menos de 15 pph de látex, y/o el papel prerrecubierto puede tener un valor de Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por m<sup>2</sup> cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto.

La composición de recubrimiento puede tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de menos de aproximadamente 40 gsm/día cuando se mide a temperatura y humedad estándar, por ejemplo 23°C y 50% de humedad relativa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un MVTR de menos de aproximadamente 35 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 30 gsm/día, por ejemplo, menos de

aproximadamente 25 gsm/día cuando se mide a temperatura y humedad estándar, por ejemplo 23°C y 50% de humedad relativa.

A menos que se indique lo contrario, el MVTR medido a temperatura y humedad estándar (por ejemplo, 23°C y 50% de humedad relativa) se mide de acuerdo con TAPPI T448. Esto a veces se conoce como MVTR estándar. El MVTR a temperatura y humedad estándar se puede medir a 23°C y 50% de humedad relativa. El peso que recubre puede ser igual o inferior a aproximadamente 13 gsm. El sustrato utilizado puede ser un papel base sin madera. El papel base se puede recubrir previamente con una composición de recubrimiento previo. El peso que recubre la composición de prerrecubrimiento puede ser igual a 12 gsm o puede ser mayor de 12 gsm. La composición de prerrecubrimiento puede comprender carbonato de calcio que tiene al menos un 60% de partículas menores de 2 µm y menos de 15 pph de látex, y/o el papel prerrecubierto puede tener un valor de Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por m<sup>2</sup> cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto. La composición de recubrimiento puede tener un valor de Cobb de menos de aproximadamente 30 gsm. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un valor Cobb igual o inferior a aproximadamente 25 gsm, por ejemplo igual o inferior a aproximadamente 20 gsm, por ejemplo igual o inferior a aproximadamente 15 gsm, por ejemplo igual o inferior a aproximadamente 10 gsm, por ejemplo igual o inferior a aproximadamente 5 gsm. La composición de recubrimiento puede, por ejemplo, tener un valor de Cobb que varía de aproximadamente 0 gsm a aproximadamente 30 gsm, por ejemplo de aproximadamente 1 gsm a aproximadamente 30 gsm, por ejemplo de aproximadamente 2 gsm a aproximadamente 30 gsm, por ejemplo de aproximadamente 5 gsm a unos 30 gsm.

El "valor de Cobb" como se usa en el presente documento se define como la absorción de agua (en peso de agua por unidad de área) de una muestra. El procedimiento para determinar el valor de Cobb es generalmente: 1) pesar la muestra; 2) coloque la muestra en un soporte con el anillo apropiado; 3) llenar el anillo con agua; 4) esperar un período de tiempo; 5) verter el agua; y 6) pesar la muestra. El valor de Cobb se calcula restando el peso inicial de la muestra del peso final de la muestra y luego dividiendo por el área de la muestra cubierta por el agua.

A menos que se indique lo contrario, el valor de Cobb se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto. El peso que recubre puede ser igual o menor que aproximadamente 9 gsm. El sustrato utilizado puede ser un papel base sin madera. El papel base se puede prerrecubrir con una composición de prerrecubrimiento. El peso que recubre de la composición de prerrecubrimiento puede ser igual a 12 gsm o puede ser mayor de 12 gsm. La composición de prerrecubrimiento puede comprender carbonato de calcio que tiene al menos un 60% de partículas más pequeñas que 2 µm y menos de 15 pph de látex. El papel base (por ejemplo, papel prerrecubierto) puede tener un valor Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por m<sup>2</sup> cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto.

#### Polímero

El polímero usado en las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento puede ser, por ejemplo, un polímero a base de agua. Por ejemplo, el polímero puede ser un polímero sin cera. Por ejemplo, el polímero puede ser un elastómero. El polímero puede ser, por ejemplo, un copolímero.

El polímero (por ejemplo, el copolímero tal como el copolímero de ácido etileno acrílico (EAA)) puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 80% en peso de la composición seca. Por ejemplo, el polímero (por ejemplo, copolímero tal como el copolímero EAA) puede estar presente en la composición en una cantidad que varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 70%, por ejemplo de aproximadamente 10% a aproximadamente 60% en peso de la composición seca. Por ejemplo, el polímero (por ejemplo, copolímero tal como el copolímero EAA) puede estar presente en la composición en una cantidad que varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 50%, por ejemplo de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% en peso de la composición seca.

En ciertas realizaciones, la relación de polímero (por ejemplo, copolímero tal como el copolímero de ácido etileno acrílico (EAA)) a filosilicato (por ejemplo, talco, caolín o combinaciones de los mismos) puede variar de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30, por ejemplo de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40, por ejemplo de aproximadamente 45:55 a aproximadamente 55:45. Por ejemplo, la relación de polímero (por ejemplo, copolímero tal como el copolímero de ácido etileno acrílico (EAA)) a filosilicato (por ejemplo, talco, caolín o combinaciones de los mismos) puede ser aproximadamente 50:50 (por ejemplo, 50:50). Esto puede, por ejemplo, ayudar a proporcionar un valor de Cobb aceptable o bueno.

El polímero puede, por ejemplo, seleccionarse de estireno butadieno, ácido etileno acrílico, tereftalato de polietileno, látex acrílico de estireno y cualquier combinación de los mismos.

El copolímero usado en las composiciones de recubrimiento de la invención comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado. El copolímero puede ser, por ejemplo, un elastómero.

Los monómeros de alquileno pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en monómeros de etileno, monómeros de propileno, monómeros de butileno, monómeros de pentileno, monómeros de estireno y

combinaciones de los mismos. Los monómeros de alquileo pueden, por ejemplo, ser monómeros de etileno. Los monómeros de alquileo pueden, por ejemplo, ser monómeros de estireno.

5 Los monómeros de ácido insaturado pueden ser, por ejemplo, ácidos etilénicamente insaturados. Los monómeros de ácido insaturado pueden seleccionarse, por ejemplo, de monómeros de ácido acrílico, monómeros de ácido metacrílico, monómeros de ácido itacónico, monómeros de maleato de metil hidrógeno, monómeros de ácido maleico y combinaciones de los mismos. Los monómeros de ácido insaturado pueden ser, por ejemplo, monómeros de ácido acrílico. Los monómeros insaturados pueden ser, por ejemplo, monómeros de ácido tereftálico.

10 La proporción de monómeros de ácido insaturado en el copolímero puede ser al menos aproximadamente 5% en peso del polímero. Por ejemplo, la proporción de monómeros de ácido insaturado en el copolímero puede ser al menos aproximadamente 8% en peso del polímero o al menos aproximadamente 10% en peso del polímero. Por ejemplo, la proporción de monómeros de ácido insaturado en el copolímero puede ser de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso del polímero. Por ejemplo, la proporción de monómeros de ácido insaturado en el copolímero puede ser de aproximadamente 5% a aproximadamente 25%, por ejemplo de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% en peso del polímero.

20 El polímero (por ejemplo, copolímero tal como EAA) puede comprender además uno o más de otros monómeros. Por ejemplo, el copolímero puede comprender además uno o más de otros monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de acrilato de metilo, monómeros de acrilato de etilo, monómeros de acetato de vinilo, monómeros de alcohol vinílico, monómeros de cloruro de vinilo, monómeros de cloruro de vinilideno, monómeros de metacrilato de metilo, monómeros de metacrilato de etilo, monómeros de acrilamida, monómeros de estireno, monómeros de acrilonitrilo y combinaciones de los mismos. El copolímero puede, por ejemplo, comprender además uno o más de otros monómeros de acrilato.

25 El uno o más de otros monómeros pueden estar presentes en el copolímero en una cantidad de hasta aproximadamente el 20% en peso del polímero. Por ejemplo, el uno o más de otros monómeros pueden estar presentes en el copolímero en una cantidad de hasta aproximadamente 15%, por ejemplo 10%, por ejemplo 8% en peso del polímero. Por ejemplo, el uno o más de otros monómeros pueden estar presentes en el copolímero en una cantidad de hasta aproximadamente 5% en peso del polímero.

35 El copolímero puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en copolímeros de etileno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/ácido metacrílico, copolímeros de etileno/ácidos itacónico, copolímeros de etileno/maleato de metil hidrógeno, copolímeros de etileno/ácido maleico, copolímeros de etileno/ácido acrílico /metacrilato de metilo (ternarios), copolímeros de etileno/ácido acrílico/acrilato de etilo, copolímeros de etileno/ácido metacrílico/acrilato de etilo, copolímeros de etileno/ácido itacónico/metacrilato de metilo, copolímeros de etileno/ maleato de metil hidrógeno/acrilato de etilo, copolímeros de etileno/ácido acrílico/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/ácido metacrílico/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/ácido acrílico/alcohol vinílico, copolímeros de etileno/propileno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/acrilamida/ácido acrílico, copolímeros de etileno/estireno /ácido acrílico, copolímeros etileno/ácido metacrílico,/acrilonitrilo, copolímeros de etileno/ácido fumárico/vinil metil éter, copolímeros de etileno/cloruro de vinilo/ácido acrílico, copolímeros de etileno/cloruro de vinilideno/ácido acrílico, copolímeros de polietileno/injerto de ácido acrílico, copolímeros de polietileno/injerto de ácido metacrílico, copolímeros de etilenopolimerizado/propileno/injerto de ácido acrílico y combinaciones de los mismos.

45 En lo sucesivo, las realizaciones de la presente invención pueden tender a ser discutidas en términos de copolímeros de ácido etileno acrílico (EAA). Sin embargo, la invención no debe interpretarse como limitada a tales realizaciones.

50 Los copolímeros de ácido etileno acrílico (EAA) son copolímeros que comprenden monómeros de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) y monómeros de ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ ).

55 La proporción de monómeros de ácido acrílico en el copolímero EAA puede ser adecuadamente al menos aproximadamente 5% en peso del polímero. Por ejemplo, la proporción de monómeros de ácido acrílico en el copolímero EAA puede ser al menos aproximadamente 8% en peso del polímero, por ejemplo al menos aproximadamente 10% en peso del polímero. La proporción de monómeros de ácido acrílico en el copolímero EAA puede variar de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso del polímero, por ejemplo de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso del polímero, por ejemplo de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% en peso del polímero.

60 El polímero, por ejemplo copolímero (por ejemplo, copolímero EAA), puede obtenerse mediante polimerización, por ejemplo mediante polimerización de monómeros de alquileo (por ejemplo, monómeros de etileno) y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, monómeros de ácido acrílico). La polimerización se puede realizar por cualquier método adecuado como será evidente para un experto en la materia. Alternativamente, el polímero, tal como un copolímero (por ejemplo, copolímero EAA), se puede obtener de una fuente comercial. El polímero (por ejemplo, copolímeros) puede, por ejemplo, estar hecho de polímeros preformados y no ácidos por reacción química posterior realizada sobre el mismo. Por ejemplo, el grupo de ácido carboxílico puede suministrarse injertando un monómero

tal como ácido acrílico o anhídrido maleico sobre un sustrato de polímero; Los grupos anhídrido carboxílico, éster, amida, haluro de acilo y nitrilo pueden hidrolizarse a grupos de ácido carboxílico. El copolímero puede, por ejemplo, obtenerse mezclando mecánicamente polietileno oxidado con un polímero EAA acidificado (por ejemplo, un polímero EAA completamente acidificado).

El polímero, por ejemplo copolímero (por ejemplo, copolímero EAA), puede tener una rango de rata de flujo en fundición entre aproximadamente 1.0 y aproximadamente 100 g/10 minutos. Por ejemplo, el polímero, por ejemplo copolímero (por ejemplo, copolímero EAA), puede tener un rango de flujo en fundición entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 g/10 minutos, por ejemplo de aproximadamente 10 y aproximadamente 60 g/10 minutos, por ejemplo de aproximadamente 20 y aproximadamente 50 g/10 minutos.

La rata de flujo en fundición se puede medir de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C y con una carga de 2.16 kg.

Los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede por ejemplo, ser neutralizado. Por ejemplo, al menos aproximadamente el 30% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. Por ejemplo, al menos aproximadamente el 40%, por ejemplo al menos aproximadamente el 45%, por ejemplo al menos aproximadamente el 50% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. Por ejemplo, entre aproximadamente el 30% y aproximadamente el 100% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. Por ejemplo, entre aproximadamente 40% y aproximadamente 90%, por ejemplo entre aproximadamente 45% y aproximadamente 80%, por ejemplo entre aproximadamente 50% y aproximadamente 75% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. La neutralización de los grupos ácidos del polímero, por ejemplo el copolímero puede, por ejemplo, ayudar a dispersar el polímero en agua. La composición de recubrimiento puede ser una dispersión acuosa.

El agente neutralizante puede ser, por ejemplo, una sal tal como una sal de amonio o una sal de metal alcalino (por ejemplo, sodio). El agente neutralizante puede ser, por ejemplo, una amina orgánica. El agente neutralizante puede ser, por ejemplo, una sal de hidróxido tal como hidróxido de amonio o hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido de sodio). La composición de recubrimiento puede, por ejemplo, comprender una cantidad mínima de álcali neutralizante mientras aún semantiene el polímero en una dispersión acuosa.

Cuando se usa hidróxido de amonio como agente neutralizante, se puede liberar amoníaco al secar de modo que quede una cantidad mínima de sal en la película. Esto puede, por ejemplo, mejorar la resistencia al agua de la película. Cuando se usan sales de metales alcalinos como agente neutralizante, se puede formar un ionómero con el copolímero. Esto puede, por ejemplo, mejorar la cristalinidad de la película y mejorar la barrera de vapor de humedad de la película.

El polímero, por ejemplo copolímero (por ejemplo, copolímero EAA), puede estar o no en una dispersión acuosa antes de la incorporación a la composición de recubrimiento.

Los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo el copolímero puede, por ejemplo, no estar neutralizado. Por ejemplo, menos de aproximadamente el 30% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. Por ejemplo, entre aproximadamente 0% y menos de aproximadamente 30% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. Por ejemplo, entre aproximadamente 0% y aproximadamente 20%, por ejemplo entre aproximadamente 0% y aproximadamente 10%, por ejemplo aproximadamente 0% de los grupos ácidos en el polímero, por ejemplo copolímero, puede ser neutralizado. La composición de recubrimiento puede, por ejemplo, ser adecuada y/o estar destinada para su uso como recubrimiento por extrusión.

#### 50 Filosilicato

El al menos un filosilicato puede comprender uno o más filosilicatos seleccionados de arcillas (por ejemplo, caolín), talco, mica, clorito, pirofilita y serpentina. El al menos un filosilicato puede, por ejemplo, comprender talco. El al menos un filosilicato puede, por ejemplo, comprender caolín. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede comprender un mineral de filosilicato en partículas individuales. El mineral de filosilicato de partículas individuales puede ser, por ejemplo, talco o caolín. Alternativamente, la composición de recubrimiento puede comprender una combinación de dos o más filosilicatos, por ejemplo, una combinación de caolín y talco. Por ejemplo, una mezcla de dos o más minerales de filosilicato en partículas se pueden triturar juntos (es decir, cotriturados). Por ejemplo, el caolín y el talco se pueden triturar para obtener una mezcla de filosilicato para usar en las composiciones descritas en el presente documento. De aquí en adelante, ciertas realizaciones de la presente invención pueden tender a ser discutidas en términos de caolín o talco. Sin embargo, la invención no debe interpretarse como limitada a tales realizaciones.

El talco es particularmente adecuado para su uso en la presente invención. El talco puede comprender, incluir, consistir esencialmente en, o consistir en partículas de talco natural o partículas de talco sintéticas o una mezcla de partículas de talco natural y partículas de talco sintético.

Como se usa en el presente documento, el término "talco natural" significa talco derivado de un recurso natural, es decir, depósitos de talco natural. El talco natural puede ser el silicato de magnesio hidratado de fórmula  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , que está dispuesto como una pila de láminas, o el clorito mineral (silicato de aluminio y magnesio hidratado), o una mezcla de los dos, opcionalmente asociado con otros minerales, por ejemplo, dolomita. El talco natural ocurre como una roca compuesta de cristales de talco.

Como se usa en el presente documento, el término "talco sintético" significa talco que se ha sintetizado usando un proceso sintético artificial. El talco usado en la presente invención puede ser un talco macrocristalino o talco microcristalino.

La arcilla de caolín también se puede usar en la presente invención. La arcilla de caolín se puede usar en forma procesada o sin procesar. La arcilla de caolín puede ser un material procesado derivado de una fuente natural, a saber, mineral de arcilla de caolín natural crudo. La arcilla de caolín puede contener típicamente al menos aproximadamente 50% en peso de caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Por ejemplo, la mayoría de las arcillas de caolín procesadas comercialmente contienen más del 75% en peso de caolinita y pueden contener más del 90%, en algunos casos mayor de el 95% en peso de caolinita.

La arcilla de caolín utilizada en la presente invención puede prepararse a partir del mineral de arcilla de caolín natural en crudo mediante uno o más procesos que son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, por etapas de refinación o beneficio conocidas.

El mineral filosilicato puede, por ejemplo, blanquearse con un agente blanqueador reductor, tal como el hidrosulfito de sodio. Si se usa hidrosulfito de sodio, al mineral de filosilicato blanqueado se le puede retirar opcionalmente el agua, y opcionalmente lavado y de nuevo opcionalmente se le retira el agua, después de la etapa de blanqueo con hidrosulfito de sodio.

El mineral filosilicato puede tratarse para eliminar impurezas, por ejemplo mediante técnicas de floculación, flotación o separación magnética bien conocidas en la técnica. Alternativamente, el mineral filosilicato puede no tratarse en forma de un sólido o como una suspensión acuosa.

El proceso para preparar el filosilicato también puede incluir una o más etapas de fracturación en polvo, por ejemplo, en molienda o fresado. La fracturación en polvo ligera de un filosilicato grueso se usa para dar una delaminación adecuada del mismo. La fracturación en polvo puede usar como auxiliar de molienda o fresado perlas o gránulos de plástico (por ejemplo, nylon), arena o cerámica. El filosilicato grueso puede refinarse para eliminar impurezas y mejorar las propiedades físicas utilizando procedimientos bien conocidos. El filosilicato puede tratarse mediante un procedimiento conocido de clasificación de tamaño de partícula, por ejemplo, cribado y centrifugación (o ambos), para obtener partículas que tengan una distribución de tamaño de partícula deseada.

El filosilicato puede ser calcinado o no calcinado. Por ejemplo, el filosilicato puede ser un talco calcinado o caolín calcinado. Por ejemplo, el filosilicato puede ser un talco no calcinado o caolín no calcinado.

Cuando el filosilicato se obtiene de fuentes naturales, puede ser que algunas impurezas minerales contaminen inevitablemente el material triturado. En general, sin embargo, los materiales en partículas inorgánicas usado en las realizaciones de la presente invención contendrá menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso de otras impurezas minerales.

El filosilicato puede estar opcionalmente modificado en la superficie. Por ejemplo, el filosilicato puede estar provisto de un recubrimiento hidrófobo. El recubrimiento puede, por ejemplo, consistir en, consistir esencialmente en, o comprender un silano o cualquier sal del mismo, por ejemplo un silano orgánico. El recubrimiento puede consistir, por ejemplo, en un ácido graso o una sal del mismo. Por ejemplo, el filosilicato puede recubrirse con estearato. El filosilicato puede, por ejemplo, estar recubierto con una amina.

El nivel de recubrimiento puede ser de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% en peso basado en el peso total del aditivo mineral en partículas recubierto, por ejemplo entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 3% en peso, por ejemplo entre aproximadamente 0.5 o 0.6 o 0.7 o 0.8 y aproximadamente 2.0% en peso por ejemplo aproximadamente 1.5% en peso.

El término "recubrimiento" usado en el presente documento debe entenderse ampliamente, y no está limitado, por ejemplo, a recubrimientos uniformes o a recubrimientos que cubren el área de superficie completa de una partícula. Se entenderá que las partículas en las que regiones discretas de la superficie se modifican con un recubrimiento se recubrirán dentro de los términos de ciertas realizaciones de la presente invención.

El filosilicato puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 20% a aproximadamente 90% en peso de la composición seca. Por ejemplo, el filosilicato puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 30% a

aproximadamente 90%, por ejemplo de aproximadamente 40% a aproximadamente 90% en peso de la composición seca. Por ejemplo, el filossilicato puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de aproximadamente 50% a aproximadamente 90%, por ejemplo de aproximadamente 60% a aproximadamente 80% en peso de la composición seca.

El filossilicato puede, por ejemplo, ser un filossilicato laminar (en oposición a un filossilicato en bloque). El filossilicato usado en la presente invención tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40. Por ejemplo, el filossilicato puede tener un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 50, por ejemplo igual o mayor que aproximadamente 60, por ejemplo igual o mayor que aproximadamente 70, por ejemplo igual o mayor que aproximadamente 75. El filossilicato puede, por ejemplo, tener un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 80, por ejemplo igual o mayor que aproximadamente 90. El filossilicato puede, por ejemplo, tener un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 100.

El filossilicato puede, por ejemplo, tener un factor de forma de hasta aproximadamente 200. Por ejemplo, el filossilicato puede tener un factor de forma de hasta aproximadamente 175, por ejemplo, hasta aproximadamente 150.

Como se usa en el presente documento, el "factor de forma" es una medida de un valor promedio (en base al peso promedio) de la relación del diámetro medio de partícula al grosor de partícula para una población de partículas de tamaño y forma variables, medido utilizando el método y el aparato de conductividad eléctrica descrito en, por ejemplo, patente de los Estados Unidos número 5,576,617 y que usa las ecuaciones derivadas en su especificación.

El filossilicato puede, por ejemplo, tener un  $d_{50}$  entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , por ejemplo entre aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 7.5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo entre aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, el filossilicato puede tener un  $d_{50}$  entre aproximadamente 1.0 y aproximadamente 3.5  $\mu\text{m}$ . El filossilicato puede tener, por ejemplo, un  $d_{95}$  de menos de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, el filossilicato puede tener un  $d_{95}$  de menos de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . El filossilicato puede, por ejemplo, tener un  $d_{98}$  de menos de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, el filossilicato puede tener un  $d_{98}$  de menos de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ .

A menos que se indique otra cosa, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en el presente documento para agentes de relleno o materiales en partículas se miden de manera bien conocida por sedimentación del relleno o material en partículas en una condición completamente dispersa en un medio acuoso usando una máquina Sedigraph 5100 suministrada por Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, EE. UU. (Teléfono: +17706623620; sitio web: [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)), al que se hace referencia en este documento como una "unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Dicha máquina proporciona mediciones y una representación gráfica del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica como el "diámetro esférico equivalente" (e.s.d), menor que los valores de e.s.d dados. El tamaño medio de partícula  $d_{50}$  es el valor determinado de esta manera de la partícula e.s.d en la que hay un 50% en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que ese valor  $d_{50}$ . Los valores  $d_{90}$  y  $d_{10}$  son determinados de esta manera de la partícula e.s.d. en la que hay 90% y 10% respectivamente en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que ese valor  $d_{90}$  o  $d_{10}$ .

El filossilicato puede, por ejemplo, tener un área BET superficial en el rango de 1 a 200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , por ejemplo de 1 a 150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , por ejemplo de 1 a 100  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Por ejemplo, el filossilicato puede tener un área BET de superficie de hasta aproximadamente 50  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , por ejemplo, hasta aproximadamente 25  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Como se usa en el presente documento, el área BET de superficie es el área de superficie específica medida de acuerdo con DIN ISO 9277.

El filossilicato puede ser una suspensión acuosa antes de la incorporación a la composición de recubrimiento. La suspensión acuosa de filossilicato puede, por ejemplo, tener un contenido de sólidos que varía de aproximadamente 40% a aproximadamente 90% en peso de la composición. Por ejemplo, la suspensión acuosa de filossilicato puede tener un contenido de sólidos que varía de aproximadamente 50% a aproximadamente 80%, por ejemplo de aproximadamente 50% a aproximadamente 70%, por ejemplo de aproximadamente 60% a aproximadamente 70% en peso de la composición. Por ejemplo, la suspensión acuosa de filossilicato puede tener un contenido de sólidos que varía de aproximadamente 50% a aproximadamente 60% en peso de la composición.

La relación de filossilicato (por ejemplo, talco, caolín o combinaciones de los mismos) a polímero (por ejemplo, copolímero tal como el copolímero de ácido etileno acrílico (EAA)) puede variar de aproximadamente 70:30 a aproximadamente 30:70, por ejemplo de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40, por ejemplo, desde aproximadamente 45:55 hasta aproximadamente 55:45. Por ejemplo, la relación de filossilicato (por ejemplo, talco, caolín o combinaciones de los mismos) a polímero (por ejemplo, copolímero tal como el copolímero de ácido etileno acrílico (EAA)) puede ser aproximadamente 50:50 (por ejemplo, 50:50). Esto puede, por ejemplo, ayudar a proporcionar un valor de Cobb aceptable o bueno.

## Aditivos adicionales

Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden comprender adecuadamente uno o más aditivos adicionales seleccionados de, por ejemplo, uno o más surfactantes, uno o más diluyentes, uno o más reticuladores, uno o más auxiliares de retención de agua, uno o más modificadores de la viscosidad, uno o más espesantes, uno o más auxiliares de lubricidad/de satinado, uno o más dispersantes, uno o más agentes humectantes, uno o más antiespumantes/desespumantes, uno o más aditivos de mejora de adherencia en seco o húmedo, una o más mejoras de frotación en seco o húmedo y/o aditivos de resistencia a la abrasión, uno o más aditivos de retención de tinta lustrosa, uno o más agentes ópticos de brillo (OBA) y/o agentes blanqueadores fluorescentes (FWA), uno o más colorantes, uno o más agentes de control biocidas/pudrimiento, uno o más auxiliares de nivelación y uniformidad, uno o más aditivos de resistencia a la grasa y al aceite, uno o más aditivos de resistencia al agua, uno o más pigmentos, y cualquier combinación de los mismos. Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden, por ejemplo, comprender una cantidad reducida de surfactante en comparación con otras composiciones de recubrimiento, por ejemplo composiciones de recubrimiento que comprenden diferentes aglutinantes y/o diferentes filosilicatos, por ejemplo filosilicatos que no tienen un factor de forma igual o menor de aproximadamente 40.

Los reticuladores pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 5% en peso, e incluyen, por ejemplo, glioxal, resinas de melamina formaldehído, carbonatos de amonio y zirconio.

Los auxiliares de retención de agua se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente el 2% en peso e incluyen, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio, hidroxietilcelulosa, PVOH (alcohol polivinílico), almidones, proteínas, poliácridatos, gomas, alginatos, bentonita de poliácridamida y otros productos disponibles comercialmente vendidos para tales aplicaciones.

Se pueden usar modificadores de la viscosidad y/o espesantes en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso, e incluyen, por ejemplo, espesantes asociativos acrílicos, poliácridatos, emulsión, copolímeros, dicianamida, trioles, éter de polioxietileno, urea, aceite de ricino de sulfato, polivinilpirrolidona, CMC (carboximetilcelulosas, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio), alginato de sodio, goma de xantano, silicato de sodio, copolímeros de ácido acrílico, HMC (hidroximetilcelulosas), HEC (hidroxietilcelulosas) y otros.

Los auxiliares de lubricidad/de satinado pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso, e incluyen, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de amonio, estearato de zinc, emulsiones de cera, ceras, dímero de alquil ceteno, glicoles.

Los dispersantes pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso e incluyen, por ejemplo, polielectrolitos tales como poliácridatos y copolímeros que contienen especies de poliácridato, especialmente sales de poliácridato (por ejemplo, sodio y aluminio opcionalmente con una sal metálica del grupo 11), hexametáfosfatos de sodio, poliol no iónico, ácido polifosfórico, fosfato de sodio condensado, surfactantes no iónicos, alcanolamina y otros reactivos comúnmente utilizados para esta función.

Los agentes humectantes pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso e incluyen, por ejemplo, auxiliares humectantes poliméricos no iónicos. Estos auxiliares humectantes pueden, por ejemplo, estar basados en copolímeros de bloque.

Los antiespumantes/desespumantes pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 1% en peso e incluyen, por ejemplo, mezclas de surfactantes, tributilfosfato, ésteres grasos de polioxietileno más alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, emulsiones de silicona y otras composiciones que contienen silicona, ceras y partículas inorgánicas en aceite mineral, mezclas de hidrocarburos emulsionados y otros compuestos vendidos comercialmente para llevar a cabo esta función.

Los aditivos para mejorar la adherencia seca o húmeda pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso, e incluyen, por ejemplo, resina de melamina, emulsiones de polietileno, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, estearato de calcio, anhídrido maleico de estireno y otros.

Los aditivos para mejorar la fricción en seco o en húmedo y/o la resistencia a la abrasión pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso e incluyen, por ejemplo, resinas a base de glioxal, polietilenos oxidados, resinas de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, cera de polietileno, estearato de calcio y otros.

Los aditivos de retención de tinta lustrosa se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso e incluyen, por ejemplo, polietilenos oxidados, emulsiones de polietileno, ceras, caseína, goma guar, CMC, HMC, estearato de calcio, estearato de amonio, alginato de sodio y otros.

Los agentes de brillo óptico (OBA) y/o los agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA) se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente 1% en peso, e incluyen, por ejemplo, derivados de estilbena.

5 Los agentes de control de biocidas/pudrimiento pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 1% en peso e incluyen, por ejemplo, metaborato, dodecilbeno sulfonato de sodio, tiocianato, organosulfuro tal como isotiazolinonas (por ejemplo, metilisotiazolinona o benzotiazolinona), benzonato de sodio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función, por ejemplo., la gama de polímeros biocidas vendidos por Nalco.

10 Los auxiliares de nivelación y uniformidad se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente el 2% en peso, e incluyen, por ejemplo, poliol no iónico, emulsiones de polietileno, ácido graso, ésteres y derivados de alcohol, alcohol/óxido de etileno, CMC de sodio, HEC, alginatos, estearato de calcio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función.

15 Los aditivos de resistencia a la grasa y al aceite se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente el 2% en peso, e incluyen, por ejemplo, polietilenos oxidados, látex, SMA (anhídrido maleico de estireno), poliamida, ceras, alginato, proteínas, CMC, HMC.

20 Los aditivos de resistencia al agua pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 2% en peso e incluyen, por ejemplo, polietilenos oxidados, resina de cetona, látex aniónico, poliuretano, SMA, glioxal, resina de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, glioxal, estearatos y otros materiales disponibles comercialmente para esta función.

25 Los agentes coalescentes pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 5% en peso e incluyen, por ejemplo, agentes insolubles en agua tales como compuestos de éster (por ejemplo, alcoholes de éster y ésteres de glicol).

30 Para todos los aditivos anteriores, los porcentajes en peso citados se basan en el peso seco de la composición. Cuando el aditivo está presente en una cantidad mínima, la cantidad mínima puede ser de aproximadamente el 0.01% en peso basado en el peso seco del pigmento.

#### 30 Productos recubiertos

35 Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden usarse para recubrir diversos materiales y sustratos para formar productos recubiertos. Por lo tanto, la presente invención proporciona en el presente documento un producto recubierto con una composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileo y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido etileno acrílico), y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40. La presente invención también proporciona en el presente documento un sustrato recubierto que tiene un recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileo y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido etileno acrílico), y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

40 Las composiciones de recubrimiento utilizadas para preparar los productos y sustratos recubiertos de la presente invención incluyen todas las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento, incluidas todas las realizaciones en cualquier combinación de las mismas.

45 Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden usarse, por ejemplo, para recubrir plásticos (por ejemplo, polietileno de baja densidad, polipropileno, poliamidas y similares), metales (por ejemplo, láminas tales como láminas de aluminio), textiles y papel. El material puede, por ejemplo, ser coloreado, tratado (por ejemplo, barnizado o laminado) o ambos. El recubrimiento de los productos puede, por ejemplo, comprender un residuo seco de la composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileo y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido etileno acrílico) y filosilicato.

50 Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden usarse para papel recubierto, produciendo así un producto de papel recubierto. El término producto de papel, tal como se usa en relación con la presente invención, debe entenderse que significa todas las formas de papel, incluyendo cartón, tal como, por ejemplo, cartón con revestimiento blanco y cartón con revestimiento, cartulina, cartón, cartón recubierto y similares. Existen numerosos tipos de papel, recubiertos o sin recubrimiento, que pueden fabricarse utilizando las composiciones descritas en este documento, incluido el papel adecuado para el envasado de alimentos, productos perecederos que no sean alimentos, por ejemplo, productos y composiciones farmacéuticas, libros, revistas, periódicos y similares. y papeles de oficina. El papel puede ser satinado o súper satinado según corresponda; por ejemplo, el papel de revista súper satinado para rotograbado e impresión en offset puede hacerse de acuerdo con los métodos actuales. El papel adecuado para el recubrimiento de peso ligero (LWC), el recubrimiento de peso medio (MWC) o la pigmentación con acabado de máquina (MFP) también se puede hacer de acuerdo con los métodos presentes.

65 El sustrato de papel puede tener superficies opuestas primera y segunda. La composición de recubrimiento de barrera puede, por ejemplo, estar recubierta sobre la primera superficie, la segunda superficie, o ambas. Por

ejemplo, la primera superficie puede ser una superficie que mira hacia el interior del producto de papel cuando se forma en un producto tridimensional y la segunda superficie opuesta puede mirar hacia el exterior del producto de papel. La primera y/o segunda superficie pueden tener o no otros recubrimientos intermedios o capas entre cada superficie y el recubrimiento de barrera. La composición de recubrimiento puede, por ejemplo, aplicarse directamente al sustrato de papel.

El papel puede ser, por ejemplo, un papel base sin madera, en donde el papel base es recubierto previamente con una composición de prerrecubrimiento que comprende carbonato de calcio que tiene al menos un 60% de partículas inferiores de 2  $\mu\text{m}$  y menos de 15 pph de látex, y el papel recubierto previamente tiene un valor de Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por  $\text{m}^2$  cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto.

Los productos recubiertos descritos aquí pueden, por ejemplo, tener un peso de recubrimiento entre aproximadamente 3 gsm y aproximadamente 30 gsm (gramos por  $\text{m}^2$ ), por ejemplo entre aproximadamente 3 gsm y aproximadamente 28 gsm. El producto recubierto puede, por ejemplo, tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 15 gsm. Por ejemplo, los productos recubiertos pueden tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 12 gsm, por ejemplo, menos de aproximadamente 10 gsm. Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 8 gsm, por ejemplo, menos de aproximadamente 6 gsm, por ejemplo, menos de aproximadamente 5 gsm.

Las composiciones de recubrimiento utilizadas para preparar los productos recubiertos de la presente invención pueden ser, por ejemplo, composiciones de recubrimiento de barrera. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden reducir o evitar la penetración de gases y/o vapores y/o líquidos a través del producto recubierto. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden reducir o evitar la penetración de vapor de agua a través del producto recubierto (es decir, reducir la tasa de transmisión de vapor de humedad del producto recubierto).

Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 1.5 veces menor que el MVTR de un producto correspondiente que está recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende el filosilicato, en donde MVTR es medido a alta temperatura y humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, el producto recubierto puede tener un MVTR que es al menos aproximadamente 2 veces más bajo, por ejemplo al menos aproximadamente 2.5 veces más bajo, por ejemplo al menos aproximadamente 3 veces más bajo que el MVTR de un producto correspondiente que está recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende el filosilicato, en donde MVTR se mide a alta temperatura y humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener un MVTR que es al menos aproximadamente 3.5 veces menor que el MVTR de un producto correspondiente que está recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende el filosilicato, en donde MVTR se mide a alta temperatura y humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, los productos recubiertos pueden tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 4 veces menor que el MVTR de un producto correspondiente que está recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende el filosilicato, en donde se mide MVTR a alta temperatura y humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa. Por ejemplo, los productos recubiertos pueden tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 4.5 veces menor que el MVTR de un producto correspondiente que está recubierto con una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende el filosilicato, en donde se mide MVTR a alta temperatura y humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa.

Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de menos de 150 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa y usando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Por ejemplo, el producto recubierto puede tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de menos de aproximadamente 130 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 120 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 100 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa y usando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Por ejemplo, los productos recubiertos pueden tener un MVTR de menos de aproximadamente 80 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 60 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8 ° C y 90% de humedad relativa y usando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener un MVTR de menos de aproximadamente 50 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa y usando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Por ejemplo, los productos recubiertos pueden tener un MVTR de menos de aproximadamente 45 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 40 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 35 gsm/día cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90 % de humedad relativa y con un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Por ejemplo, el producto recubierto puede tener un MVTR que es inferior a aproximadamente 30 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 25 gsm/día, por ejemplo inferior a aproximadamente 20 gsm/día cuando se mide a alta temperatura y alta humedad, por ejemplo 37.8°C y 90% de humedad relativa.

Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener una rata de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de menos de aproximadamente 40 gsm/día cuando se mide a temperatura y humedad estándar, por ejemplo, según TAPPI T448 a 23°C y 50% de humedad relativa y utilizando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Por ejemplo, los productos recubiertos pueden tener un MVTR de menos de aproximadamente 35 gsm/día, por ejemplo, menos de aproximadamente 30 gsm/día cuando se mide a temperatura y humedad estándar, por ejemplo, según TAPPI T448 a 23°C y 50% de humedad relativa y con un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm. Los productos recubiertos pueden, por ejemplo, tener un MVTR de menos de aproximadamente 25 gsm/día cuando se mide a temperatura y humedad estándar, por ejemplo, de acuerdo con TAPPI T448 a 23°C y 50% de humedad relativa y utilizando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm .

#### Método para preparar composiciones de recubrimiento

La presente invención proporciona en el presente documento un método para preparar una composición de recubrimiento que comprende combinar un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido acrílico de etileno) y un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

Las composiciones de recubrimiento que pueden prepararse de acuerdo con el método divulgado actualmente incluyen el primer aspecto de la presente invención y todas las realizaciones divulgadas en el presente documento, incluidas todas las combinaciones y variaciones de las mismas.

El método puede, por ejemplo, comprender combinar (por ejemplo, mezclar), el copolímero y el filosilicato en un medio líquido acuoso para preparar una suspensión/dispersión de los componentes sólidos en el mismo. Por ejemplo, el método puede comprender combinar, por ejemplo mezclar, una dispersión acuosa del copolímero con una suspensión acuosa del filosilicato.

El método puede, por ejemplo, comprender la preparación de una suspensión acuosa del filosilicato combinando el filosilicato con un medio acuoso ("reducción de la suspensión"). El proceso de reducción de la suspensión puede, por ejemplo, incluir la adición de uno o más aditivos, por ejemplo, que pueden seleccionarse de uno o más dispersantes, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes de ajuste del pH. El proceso de reducción de la suspensión puede, por ejemplo, implicar dispersar el filosilicato en el medio acuoso a alto cizallamiento, por ejemplo entre 2000 y 3000 rpm. La viscosidad final de la suspensión de filosilicato puede, por ejemplo, variar de aproximadamente 200 cP (200 mPa.s) a aproximadamente 400 cP (400 mPa.s). Por ejemplo, la viscosidad final de la suspensión de filosilicato puede variar de aproximadamente 250 cP (250 mPa.s) a aproximadamente 350 cP (350 mPa.s).

El polímero, tal como un copolímero de ácido etileno acrílico, y el filosilicato se pueden combinar para obtener una composición que tiene un contenido de sólidos que varía de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 70% en peso, por ejemplo de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 60% en peso, por ejemplo de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede tener un contenido de sólidos que varía de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 60% en peso, por ejemplo de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 50% en peso, por ejemplo, aproximadamente 45% en peso. El método puede, por ejemplo, comprender dispersar el filosilicato (por ejemplo, talco) en el polímero (por ejemplo, ácido etileno acrílico). La dispersión del filosilicato en el polímero puede, por ejemplo, proporcionar un mayor contenido de sólidos en comparación con un método alternativo, por ejemplo, el método puede proporcionar un contenido de sólidos en el intervalo de aproximadamente 45% a aproximadamente 70%, por ejemplo de aproximadamente 50% hasta aproximadamente 70%, por ejemplo aproximadamente 55% en peso de la composición.

La viscosidad final de la composición de recubrimiento puede, por ejemplo, ser tal que la composición sea adecuadamente fluida para su uso en procesos de recubrimiento. La viscosidad final de la composición de recubrimiento puede, por ejemplo, variar de aproximadamente 15 cP (15 mPa.s) a aproximadamente 2000 cP (2000 mPa.s), por ejemplo de aproximadamente 15 cP (15 mPa.s) a aproximadamente 1000 cP (1000 mPa.s). Por ejemplo, la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) a aproximadamente 2000 cP (2000 mPa.s), por ejemplo de aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) a aproximadamente 1000 cP (1000 mPa.s). Por ejemplo, la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) a aproximadamente 700 cP (mPa.s). Por ejemplo, cuando el recubrimiento se va a aplicar usando un proceso de recubrimiento con cuchillas, se pueden agregar espesantes a la composición de recubrimiento y la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede, por ejemplo, variar de aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) a aproximadamente 2000 cP (2000 mPa.s), por ejemplo, desde aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) hasta aproximadamente 700 cP (700 mPa.s). Por ejemplo, cuando la composición de recubrimiento se aplicará utilizando un proceso de recubrimiento flexográfico, la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 15 cP (15 mPa.s) a aproximadamente 1000 cP (1000 mPa.s), por ejemplo de aproximadamente 30 cP a aproximadamente 700 cP (700 mPa.s). Por ejemplo, cuando la composición de recubrimiento se aplicará utilizando un proceso de recubrimiento flexográfico, la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) a

aproximadamente 80 cP (80 mPa.s), por ejemplo, de aproximadamente 30 cP (30 mPa.s) a aproximadamente 50 cP (50 mPa.s). Por ejemplo, la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 40 cP (40 mPa.s) a aproximadamente 70 cP (70 mPa.s). Por ejemplo, la viscosidad final de la composición de recubrimiento puede variar de aproximadamente 50 cP (50 mPa.s) a aproximadamente 60 cP (60 mPa.s).

5 A menos que se indique lo contrario, la viscosidad de las composiciones es la viscosidad Brookfield medida usando un viscosímetro LV DV-E y un huso número 3, a 23°C y 100 rpm. La viscosidad de las muestras se mide inmediatamente después de la preparación.

10 La composición de recubrimiento puede prepararse adecuadamente mediante técnicas de mezcla convencionales, como sabrá un experto en la materia.

#### Método de fabricación de productos recubiertos

15 La presente invención proporciona en el presente documento un método para fabricar un producto recubierto que comprende proporcionar un producto para recubrir y recubrir el producto con una composición de recubrimiento que comprende un copolímero que comprende monómeros de alquileo y monómeros de ácido insaturado (por ejemplo, un copolímero de ácido etileno acrílico), y al menos uno filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.

20 Las composiciones de recubrimiento utilizadas para fabricar los productos recubiertos de acuerdo con el método divulgado en el presente documento incluyen cualquier aspecto de la presente invención, incluido el primer aspecto de la presente invención, y todas las realizaciones divulgadas en el presente documento, incluidas todas las combinaciones y variaciones de los mismos.

25 El producto a recubrir puede ser cualquier material, por ejemplo plástico, metal, textil o papel. Por ejemplo, el producto a recubrir puede ser un producto de papel.

30 El proceso de recubrimiento puede llevarse a cabo utilizando técnicas estándar que son conocidas por el experto. El proceso de recubrimiento también puede implicar un satinado o un súper satinado del producto recubierto.

Los métodos para recubrir papel y otros materiales de lámina, y los aparatos para realizar los métodos, son ampliamente publicados y bien conocidos. Tales métodos y aparatos conocidos pueden usarse convenientemente para preparar papel recubierto. Por ejemplo, hay una revisión de tales métodos publicada en Pulp and Paper International, mayo de 1994, páginas 18 y siguientes. Las láminas pueden ser recubiertas en la máquina formadora de láminas, es decir, "en la máquina" o "fuera de la máquina" en una máquina de recubrir o recubrimiento. El uso de composiciones con alto contenido de sólidos es deseable en el método de recubrimiento porque deja menos agua para evaporarse posteriormente. Sin embargo, como es bien conocido en la técnica, el nivel de sólidos no debería ser tan alto que se introduzcan problemas de alta viscosidad y nivelación. Los métodos de recubrimiento pueden realizarse usando un aparato que comprende (i) una aplicación para aplicar la composición de recubrimiento al material a recubrir y (ii) un dispositivo de medición para asegurar que se aplique un nivel correcto de la composición de recubrimiento. Cuando se aplica un exceso de la composición de recubrimiento al aplicador, el dispositivo de medición está corriente abajo del mismo. Alternativamente, la cantidad correcta de composición de recubrimiento puede aplicarse al aplicador mediante el dispositivo de medición, por ejemplo, como una prensa de película. En los puntos de aplicación de recubrimiento y medición, el soporte de banda de papel varía desde un rodillo de respaldo, por ejemplo a través de uno o dos aplicadores, a nada (es decir, solo tensión). El tiempo que el recubrimiento está en contacto con el papel antes de que finalmente se elimine el exceso es el tiempo de permanencia, y esto puede ser corto, largo o variable. El recubrimiento puede agregarse mediante un cabezal de recubrimiento en una estación de recubrimiento. Según la calidad deseada, las calidades de papel son sin recubrimiento, con un solo recubrimiento, con doble recubrimiento e incluso con triple recubrimiento. Cuando se proporciona más de un recubrimiento, el recubrimiento inicial (recubrimiento previo) puede tener una formulación más barata y, opcionalmente, un pigmento más grueso en la composición de recubrimiento. Un agente de recubrimiento que aplica recubrimiento en cada lado del papel tendrá dos o cuatro cabezales de recubrimiento, dependiendo del número de capas de recubrimiento aplicadas en cada lado. La mayoría de los cabezales de recubrimiento cubren solo un lado a la vez, pero algunos agentes de recubrimiento de rodillos (por ejemplo, prensas de película, rollos de compuerta y prensas de tamaño) cubren ambos lados en una pasada.

Ejemplos de recubrimientos conocidos que pueden emplearse incluyen, sin limitación, agente de recubrimiento de cuchillas de aire, agente de recubrimiento de cuchillas, agente de recubrimiento de varillas, agente de recubrimiento de barras, agente de recubrimiento de cabezales múltiples, agente de recubrimiento de rodillos, agente de recubrimiento de rodillos o cuchillas, agente de recubrimiento de fundición, agente de recubrimiento de laboratorio, agente de recubrimiento de huecograbado, agente de recubrimiento de contacto, sistemas de aplicación de líquidos, recubrimientos de rodillo inverso, agente de recubrimiento de cortina, agente de recubrimiento de pulverización y agente de recubrimiento de extrusión.

65

Se puede agregar agua a los sólidos que comprenden la composición de recubrimiento de barrera o la composición de recubrimiento de papel para dar una concentración de sólidos que es preferiblemente tal que, cuando la composición se recubre sobre una lámina a un peso de recubrimiento objetivo deseado, la composición tiene una reología que es adecuada para permitir que la composición se recubra con una presión (es decir, una presión de la cuchilla) de entre 1 y 1.5 bares.

En una realización, el recubrimiento de barrera se imprime en el producto de papel, por ejemplo, se imprime en una superficie del sustrato fibroso del producto de papel. La impresión puede utilizar una técnica seleccionada de impresión offset, impresión flexográfica o impresión de rotograbado, permitiendo así que la composición de recubrimiento de barrera o la composición de recubrimiento de papel se aplique a las áreas donde se requiere.

La impresión en offset es una técnica de impresión ampliamente utilizada, como lo entenderá una persona con habilidades ordinarias en la técnica. La composición de recubrimiento de barrera o la composición de recubrimiento de papel se transfiere (u "offset") de una placa a una mantilla de caucho, luego a la superficie del sustrato (por ejemplo, sustrato de papel). El sustrato puede ser alimentado por láminas o alimentado por banda. El proceso alimentado por la banda puede ser fijado por calor o fijado por frío. La impresión flexográfica es una técnica de impresión ampliamente utilizada, como lo entenderá una persona con conocimientos ordinarios en la materia. Usando esta técnica, la composición de recubrimiento de barrera o la composición de recubrimiento de papel se transfiere desde un primer rodillo que se sumerge parcialmente en un tanque que comprende la composición de recubrimiento de barrera. La composición de recubrimiento de barrera o la composición de recubrimiento de papel se transfiere luego al rollo anilox (o rollo de medidor) cuya textura contiene una cantidad específica de la composición de recubrimiento de barrera o composición de recubrimiento de papel, ya que está cubierta con miles de pequeños pozos o tazas que le permiten que mida la composición de recubrimiento de barrera a la plancha de impresión en un espesor uniforme de manera uniforme y rápida. El sustrato finalmente se intercala entre la placa y el cilindro de impresión para transferir el recubrimiento de barrera o el recubrimiento de papel. El sustrato recubierto se alimenta luego a través de un secador, que permite que el recubrimiento se seque. Ventajosamente, la impresión flexográfica permite que la composición de recubrimiento de barrera o la composición de recubrimiento de papel se apliquen en una serie de capas delgadas (por ejemplo, una serie de cinco capas con un peso de recubrimiento total de aproximadamente 5 gsm) que tiene suficiente resistencia para mantener buenas propiedades de barrera (a la transmisión de aceite mineral líquido y/o vapor) para composiciones de recubrimiento de barrera que comprenden más de aproximadamente 60% en peso, por ejemplo, más de aproximadamente 65% en peso de partículas inorgánicas, basado en el peso seco total de la composición. La impresión por rotograbado es una técnica de impresión ampliamente utilizada, como lo entenderá una persona con conocimientos ordinarios en la materia.

El producto recubierto puede tener un peso de recubrimiento entre aproximadamente 3 gsm y aproximadamente 30 gsm, por ejemplo entre aproximadamente 3 gsm y aproximadamente 28 gsm. Por ejemplo, el producto recubierto puede tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 15 gsm. Por ejemplo, el producto recubierto puede tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 14 gsm, por ejemplo, menos de aproximadamente 13 gsm. El producto recubierto puede, por ejemplo, tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 10 gsm, por ejemplo, menos de aproximadamente 8 gsm, por ejemplo, menos de aproximadamente 6 gsm. Por ejemplo, el producto recubierto puede tener un peso de recubrimiento de menos de aproximadamente 5 gsm.

Lo anterior describe ampliamente ciertas realizaciones de la presente invención sin limitación. Se pretende que las variaciones y modificaciones que serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia estén dentro del alcance de la presente invención tal como se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Las composiciones de recubrimiento se prepararon usando diferentes aglutinantes de polímeros disponibles comercialmente y un talco laminar disponible comercialmente que tiene un factor de forma de aproximadamente 100, que tiene un 50% de partículas más pequeñas que 2  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de 2.0  $\mu\text{m}$ , o un talco no laminar disponible comercialmente que tiene un factor de forma de aproximadamente 20, que tiene 30% de partículas más pequeñas que 2  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de 3.3  $\mu\text{m}$ .

El factor de forma de estos talcos se midió como se describe anteriormente de acuerdo con el método descrito en la Patente de Estados Unidos número 5,576,617.

Las suspensiones de talco se prepararon agregando inicialmente talco a un medio acuoso bajo alto cizallamiento (aproximadamente 2000 rpm) y continuando la dispersión de alto cizallamiento a aproximadamente 2500 rpm durante 20 a 30 minutos. El medio acuoso comprendía suficiente agua para obtener un contenido final de sólidos de aproximadamente 58% en peso. El pH del medio acuoso se ajustó a 10.5 usando NaOH. El medio acuoso también comprendía aproximadamente 0.3% de dispersante de poliácido y 1.2% de agente humectante polimérico no

iónico basado en un copolímero de bloque (peso seco del aditivo basado en el peso seco del talco). La viscosidad Brookfield final a 100 rpm y medida como se describió anteriormente, fue de aproximadamente 300 cP (300 mPa.s).

5 Las composiciones de recubrimiento se prepararon mezclando una suspensión de talco con una dispersión acuosa de un aglutinante polimérico para obtener una composición que tiene aproximadamente 45% en peso de sólidos. La viscosidad final de las composiciones fue de aproximadamente 50 a 60 cP (mPa.s).

10 Las composiciones de recubrimiento se usaron luego para recubrir un papel base sin madera que fue recubrimiento previamente con una composición de recubrimiento previo que comprende carbonato de calcio que tiene al menos 60% de partículas más pequeñas que 2 µm y menos de 15 pph de látex, teniendo el papel recubierto previamente un valor de Cobb de menos de 60 gramos de agua embebida por m<sup>2</sup> cuando se mide de acuerdo con TAPPI T441 duración 1 minuto. El recubrimiento se aplicó usando una barra enrollada de alambre (barra K) seleccionada para dar un peso que recubre deseado. La composición de recubrimiento se colocó frente a la barra sobre un sustrato no absorbente y la barra fue arrastrada hacia abajo del sustrato, recubriéndolo uniformemente. Luego se aplicó aire caliente a la superficie para secar y recubrir. El peso del recubrimiento (gsm) se determinó pesando una muestra del papel recubierto y comparándolo con el peso de una muestra de papel no recubierto.

20 La tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de diversos papeles recubiertos y no recubiertos se determinó a 23°C y 50% de humedad relativa de acuerdo con TAPPI T448 como se describió anteriormente.

La tasa de transmisión de vapor de humedad tropical (tMVTR) de diversos papeles recubiertos y no recubiertos se determinó a 37.8°C y 90% de humedad relativa de acuerdo con TAPPI T464 como se describió anteriormente.

25 Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2 a continuación.

Tabla 1.

Recubrimiento	Peso del Recubrimiento (gsm)	MVTR (gsm/día)	MVTR Tropical (gsm/día)
Butadieno de estireno	13	38	312
EAA	13	23	156
*35% en peso de polímero de estireno butadieno + 65% en peso de talco laminar	13	10	128
*35% en peso de polímero de estireno butadieno + 65% en peso de talco laminar	5	44	461
*35% en peso de copolímero EAA + 65% en peso de talco laminar	13	5	34
*35% en peso de copolímero EAA + 65% en peso de talco laminar	5	21	119
* Los valores en % en peso se refieren al contenido de sólidos de la composición de recubrimiento.			

Tabla 2.

30

Recubrimiento	Peso del Recubrimiento	MVTR Tropical (gsm/día)
Ninguna	-	1710
LDPE	Película de 18 µm	50
Copolímero EAA	13 gsm	156
*35% en peso de copolímero EAA + 65% en peso de talco laminar	13 gsm	34
*35% en peso de copolímero EAA + 65% en peso de talco no laminar	13 gsm	358
Polímero de estireno butadieno	13 gsm	312
*35% en peso de polímero de estireno-	13 gsm	128

Recubrimiento	Peso del Recubrimiento	MVTR Tropical (gsm/día)
butadieno + 65% en peso de talco laminar		
*35% en peso de polímero de estireno butadieno + 65% en peso de talco no laminar	13 gsm	416
* Polímero de estireno acrílico	13 gsm	380
*35% en peso de polímero de estireno acrílico + 65% en peso de talco laminar	13 gsm	125
(cloruro de polivinilideno) PVDC	13 gsm	275
*35% en peso PVDC + 65% en peso talco laminar	13 gsm	222
* Los valores en % en peso se refieren al contenido de sólidos de la composición de recubrimiento.		

5 Fue sorprendentemente establecido que había una mayor mejora en MVTR y jMVTR cuando se usaban composiciones de recubrimiento que comprenden un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado (es decir, EAA) y talco laminar en comparación con las composiciones de recubrimiento que comprenden diferentes polímeros con talco laminar. Por ejemplo, el tMVTR cuando se usa una composición que comprende EAA y talco laminar se mejoró 4.6 veces, mientras que el tMVTR de las composiciones de recubrimiento que comprenden polímero de estireno-butadieno, polímero de ácido acrílico de estireno y PVDC con talco laminar en comparación con las composiciones que comprenden solo el polímero solo mejoró por 2.4 veces, 3 veces y 1.2 veces respectivamente.

10 Lo anterior describe ampliamente ciertas realizaciones de la presente invención sin limitación. Se pretende que las variaciones y modificaciones que serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia estén dentro del alcance de la presente invención tal como se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento que comprende:
- 5 un copolímero que comprende monómeros de alquileno y monómeros de ácido insaturado; y  
al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40;
- 10 en donde el factor de forma es una medida de un valor promedio (en base al peso promedio) de la relación del diámetro medio de partícula al espesor de partícula para una población de partículas medida por conductividad eléctrica.
2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en donde
- 15 los monómeros de alquileno son monómeros de etileno.
3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde los monómeros de ácido insaturado son monómeros de ácido acrílico.
- 20 4. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un filosilicato tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 50, por ejemplo igual o mayor que aproximadamente 75, por ejemplo igual o mayor que aproximadamente 100.
- 25 5. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el al menos un filosilicato se selecciona de talco, caolín o una combinación de los mismos.
- 30 6. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 80% en peso de la composición seca, por ejemplo de aproximadamente 10% a aproximadamente 60% en peso de la composición seca.
- 35 7. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un filosilicato está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 20% a aproximadamente 90% en peso de la composición seca, por ejemplo de aproximadamente 40% a aproximadamente 90 % en peso de la composición seca.
- 40 8. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición de recubrimiento tiene una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) que es al menos aproximadamente 1.5 veces menor, por ejemplo al menos aproximadamente 2.5 veces menor, por ejemplo al menos aproximadamente 3.5 veces menor que el MVTR de una composición de recubrimiento correspondiente que no comprende el filosilicato, en donde el MVTR se mide a 37.8°C y 90% de humedad relativa.
- 45 9. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de la composición de recubrimiento es inferior a aproximadamente 150 gsm/día, por ejemplo, inferior a aproximadamente 100 gsm/día, cuando se mide de acuerdo con TAPPI T464 a 37.8°C y 90% de humedad relativa, usando un peso que recubre de aproximadamente 13 gsm de la composición de recubrimiento en un papel base recubierto con un recubrimiento previo, en donde el peso que recubre del prerrecubrimiento es igual o mayor que aproximadamente 12 gsm.
- 50 10. Un producto, por ejemplo, un producto de papel, recubierto con una composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 11. El producto de la reivindicación 10, en donde la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) del producto es inferior a aproximadamente 150 gsm/día, por ejemplo, inferior a aproximadamente 100 gsm/día cuando se mide según TAPPI T464 a 37.8°C y 90% humedad relativa y con un peso que recubre aproximadamente 13 gsm.
- 60 12. Un método para hacer una composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende combinar un polímero y al menos un filosilicato que tiene un factor de forma igual o mayor que aproximadamente 40.
13. Un método para hacer un producto recubierto que comprende:
- proporcionar un producto para ser recubierto; y  
recubrir el producto con una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.