

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 007**

51 Int. Cl.:

C09D 139/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2009 E 09789295 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2326674**

54 Título: **Capa de barrera mejorada**

30 Prioridad:

12.09.2008 US 96742 P

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

04.06.2014

73 Titular/es:

**SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA, LLC
(100.0%)**

**1603 West LBJ freeway Suite 200
Dallas, TX 75234, US**

72 Inventor/es:

**BRONDSEMA, PHILIP J.;
COULSON, NANCY S.;
CUPTA, MARK G. y
VICARI, RICHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 465 007 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

Capa de barrera mejorada

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere en general a una capa de barrera, a un método de producir una capa de barrera y a artículos que comprenden una capa de barrera.

10 Numerosas referencias se dirigen a capas de barrera y/o envases que comprenden capas de barrera. Por ejemplo, la publicación de patente de EE.UU. N° 2006/0246241 se dirige en general a un material de envasado que comprende un componente de base polimérico y un componente de barrera que recubre y forra una superficie del componente de base, inhibiendo el componente de barrera la migración de gases, vapores y líquidos a través del componente de base. El componente de barrera comprende una capa polimérica que comprende al menos dos especies poliméricas diferentes que son polares y que son solubles en agua. Las diferentes especies tienen diferentes composiciones químicas y son complementarias en cuanto a que están unidas físicamente por complejación interpolímera para formar una red física interpenetrante. La descripción también proporciona un procedimiento para producir el material de envasado, que comprende revestir al menos una superficie del componente de base con el componente de barrera y provocar que las especies complementarias interactúen juntas físicamente por complejación interpolímera para formar una red interpenetrante física.

20 El documento US 5300566 se dirige a copolímeros de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina que contienen un bajo nivel de funcionalidad amina. El documento WO 03/054030 se dirige a capas de revestimiento que comprenden polímeros de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina.

25 El documento WO2007/002322 se dirige generalmente a una composición de revestimiento para proporcionar sustratos con propiedades de barrera de oxígeno. El sustrato puede ser, por ejemplo, una película tal como una película de poliéster. La composición de revestimiento incluye un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un copolímero de alcohol vinílico y una vinilamina. El revestimiento de barrera formado a partir de la composición de revestimiento es típicamente menor que aproximadamente (1) micras de espesor y proporciona una transmisión de oxígeno reducida, incluso a humedades relativas relativamente altas.

30 Mientras que numerosas referencias están dirigidas a capas de barrera, a su producción y uso, capas de barrera empleadas como disoluciones solubles en agua que son eficaces contra la transmisión de dióxido de carbono y de oxígeno se han ignorado en gran medida.

35 Como se puede ver, existe una necesidad de capas de barrera que se empleen en forma de composiciones solubles en agua, que proporcionen propiedades de barrera de CO₂ y/u O₂ mejoradas, en particular, a sustratos rígidos.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 En un aspecto de la presente invención, una capa de barrera comprende un copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) aplicado a un sustrato en forma de una composición soluble en agua, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma por copolimerización de: (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.

50 Lo anterior se ha esbozado más bien en líneas generales las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que pueda entenderse mejor la descripción detallada de la invención que sigue. Características y ventajas adicionales de la invención se describirán a continuación en esta memoria, que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

60 La siguiente descripción detallada es de los mejores modos actualmente contemplados de llevar a cabo la invención. La descripción no debe ser tomada en un sentido limitativo, sino que se hace meramente con el propósito de ilustrar los principios generales de la invención, ya que el alcance de la invención se define mejor por las reivindicaciones adjuntas.

En la siguiente descripción, se exponen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión

completa de la presente invención. Sin embargo, resultará obvio para los expertos en la técnica que la presente invención puede ponerse en práctica sin tales detalles específicos. En otros casos, dispositivos bien conocidos se han mostrado en forma de diagrama de bloques, con el fin de no oscurecer la presente invención con detalles innecesarios. En su mayor parte, se han omitido los detalles innecesarios para obtener una comprensión completa de la presente invención, en la medida en que estos detalles están dentro de las habilidades de personas de experiencia ordinaria en la técnica relevante.

Los términos y expresiones utilizados en esta memoria incluyen un reactor, que se define como cualquier o cualesquiera recipientes en los que se produce una reacción química. Tal como se utiliza en esta memoria, el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se utilizan como en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985). Polímero puede utilizarse para aludir a homopolímeros, copolímeros, interpolímeros y terpolímeros. Del mismo modo, un copolímero puede aludir a un polímero que comprende al menos dos monómeros, opcionalmente con otros monómeros.

Cuando se alude que un polímero comprende un monómero, el monómero está presente en el polímero en la forma polimerizada del monómero o en la forma de derivado del monómero. De igual manera, cuando los componentes de catalizador se describen como que comprenden formas estables neutras de los componentes, se entiende bien por un experto en la técnica que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

Tal como se utiliza en esta memoria, las fórmulas estructurales se emplean como se entiende comúnmente en la técnica química; líneas ("-") se utilizan para representar asociaciones entre átomos, así como las frases "asociados con", "unidos a" y "unión" no se limitan a la representación de un determinado tipo de enlace químico, ya que estas líneas y frases pretenden representar un "enlace químico"; un "enlace químico", definido como una fuerza de atracción entre los átomos que es lo suficientemente fuerte para permitir que el agregado combinado funcione como una unidad, o "compuesto".

En términos generales, la presente invención proporciona, en general, una capa de barrera, un método de producir una capa de barrera y artículos que comprenden una capa de barrera.

Composición de la Capa de Barrera

La capa de barrera comprende un copolímero que comprende alcohol vinílico y una vinilamina, al que se puede aludir en esta memoria simplemente como el copolímero de polivinilamina y/o por la abreviatura PVAm, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma copolimerizando: (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrolizando de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.

El copolímero de polivinilamina comprende restos vinilamina y restos alcohol vinílico como un copolímero aleatorio.

El procedimiento para producir un copolímero soluble en agua adecuado para su uso en la presente solicitud puede comprender las etapas de:

- a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;
- b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor;
- c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;
- d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;
- e) después del primer período de tiempo, alimentar de forma continua durante un segundo período de tiempo una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor en condiciones de polimerización hasta que hayan sido alimentadas al reactor la cantidad total de la n-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;
- f) seguido de poner en contacto durante un tercer período de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un

éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, en donde el tercer período de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso y menor que o igual a aproximadamente 70% en peso; seguido de

5 g) saponificar el copolímero bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido de

h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero soluble en agua. La capa de barrera se forma aplicando el copolímero

10 de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) a un sustrato en forma de una composición soluble en agua.

Propiedades del Copolímero de Polivinilamina

15 El copolímero de polivinilamina de la presente solicitud comprende residuos de vinilamina y alcohol vinílico. En una realización, el copolímero de polivinilamina comprende más de o igual a aproximadamente 0,5% en moles de vinilamina, y menos de o igual a aproximadamente 99% en moles de vinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente. Dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina comprende preferiblemente más que o igual a aproximadamente 1% en moles de vinilamina, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 2% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 3% en moles, preferiblemente

20 más de o igual a aproximadamente 4% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 5% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 6% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 7% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 8% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 9% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 10% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 15% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 20% en

25 moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 25% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 30% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 35% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 40% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 45% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 50% en moles de polivinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente.

30 También dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina comprende preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 90% en moles de vinilamina, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 80% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 70% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 60% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 50% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 30% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 25% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 20 % en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 15% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 10% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 9% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 8% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 7% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 6% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 5% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 4% en

40 moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 3% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 2% en moles de polivinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente.

45 En una realización, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina puede ser mayor que o igual a aproximadamente 5.000 g/mol, y menor que o igual a aproximadamente 2.000.000 g/mol. Dentro de este intervalo, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina preferiblemente es mayor que aproximadamente 10.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 20.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 30.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 40.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 50.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 60.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 70.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 80.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 90.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 100.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 150.000 g/mol.

55 También dentro de este intervalo, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina es preferiblemente menor que aproximadamente 1.500.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 1.000.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 500.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 100.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 90.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 80.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 70.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 60.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 50.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 40.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000 g/mol.

65 En una realización, el copolímero de polivinilamina puede incluir un copolímero que tiene una distribución unimodal. En otra realización, el copolímero de polivinilamina puede incluir un copolímero que tiene una distribución bimodal o

una distribución multimodal.

En una realización, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad, determinada como el peso molecular medio ponderal (Mw) dividido por el peso molecular medio numérico (Mn) de 1 a aproximadamente 200.

5 Dentro del intervalo, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad mayor que o igual a aproximadamente 2, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 6, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 7, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 8, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 9, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 35, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40.

15 También dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad menor que o igual a aproximadamente 45, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 9, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 8, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 7, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 6, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4.

25 El presente copolímero de polivinilamina tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel. Un análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel adecuado puede encontrarse en la Publicación de Waters Corporation N° WA10192 titulada "Waters Alliance System: Gradient Analysis of Polymer Blends" publicada por Waters Corporation, Milford, Ma. Disponible en: <http://www.waters.com/waters/library.h-tm?cid=511436&lid=1536540>

En una realización, el análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel incluye las siguientes etapas y condiciones:

35 Condiciones de HPLC:

10 minutos el tiempo de funcionamiento con un equilibrio post-operación de 5 minutos.

El disolvente comienza con 99% de agua / 1% de acetonitrilo (ACN) en el tiempo 0 minutos, y termina con 80% de ACN y 20% de 99% de agua / 1% de ACN en 10 minutos. La pendiente es uniforme con el tiempo.

40 Caudal: 1,0 ml/min

Columna: PLRP-S, 4000A, 8 Micras, 50 x 4,6 mm, temperatura a 40°C

Volumen de inyección: 20 microlitros

La muestra fluye en un detector evaporativo de dispersión de luz (ELS – siglas en inglés) después de pasar a través de la columna de HPLC.

45

Condiciones del ELS:

Flujo de gas de nitrógeno a 2,0 ml/min

Temperatura del nebulizador a 90°C

50 Temperatura de evaporación a 120°C

Datos

La adquisición de datos es a través del sistema de cromatografía Atlas.

55

Preparación de la muestra

La preparación de la muestra toma una disolución al 1-2 por ciento y se calienta a 85°C durante una hora mientras se agita, a continuación se enfría de nuevo hasta la temperatura ambiente (es decir, 25°C).

60

Se filtra a través de un filtro de 0,45 micras en un vial con tapón de goma.

En una realización, el presente copolímero de polivinilamina tiene una distribución de peso molecular unimodal, tal como se evidencia por una disolución acuosa al 4% en peso que tiene una turbidez de menos de 100 unidades de turbidez (NTU – siglas en inglés) Para los fines de esta memoria, unidades de turbidez indican unidades

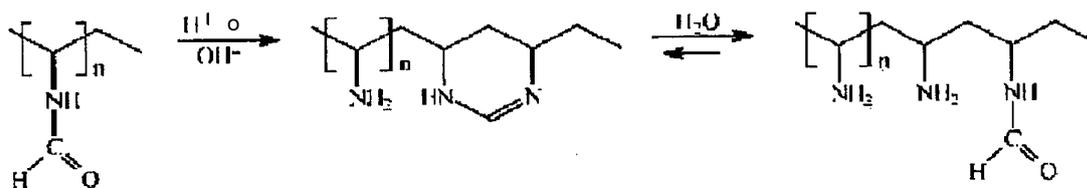
65

nefelométricas de turbidez (NTU). La turbidez se mide usando un nefelómetro, cuyo uso se conoce comúnmente por una persona con una experiencia mínima en la técnica.

En una realización, la turbidez de una disolución al 4% en peso es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 95, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, siendo todavía más preferido menor que o igual a aproximadamente 15 NTU.

El copolímero de polivinilamina está esencialmente libre de anillos de amidina. Esto indica una distribución aleatoria de la amida en el copolímero intermedio antes de la hidrólisis y, por lo tanto, un copolímero de polivinilamina al azar. El copolímero de amina está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero consistente con una absorción atómica de carbono de amidina.

El procedimiento mediante el cual los anillos de amidina se forman en el copolímero se representa de la siguiente manera:



en donde restos amida del copolímero reaccionan mediante reacción intramolecular para producir los anillos de amidina. La presencia de tales anillos puede determinarse por ^{13}C -RMN tal como se muestra en la Figura 3.

Por consiguiente, en una realización, la presencia de una absorción en el intervalo de 150 ppm puede indicar que un anillo de amidina está presente en un copolímero. En una realización, el presente copolímero está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero consistente con una absorción del átomo de carbono de amidina (p. ej. 150 ppm o equivalente). Para obtener más información, véase Witek, Ewa, Pazdro, Marcin y Bortel, Edgar (2007) "**Mechanism for Base Hydrolysis of Poly(N-vinylformamide)**", Journal of Macromolecular Science, Parte A, 44:5, 503-507 DOI: 10.1080/10601320701235461 URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10601320701235461>

En una realización, el presente copolímero tiene menos color que un copolímero producido de acuerdo con la técnica anterior. Se piensa que esto es el resultado de un copolímero más al azar de la presente invención, en comparación con los copolímeros conocidos en la técnica. En una realización, una disolución al 4% del copolímero tiene un índice de color APHA menor que o igual a aproximadamente 100 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable. Preferiblemente, una disolución al 4% del copolímero tiene un índice de color APHA menor que o igual a 10, preferiblemente menor que o igual a 5 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable.

El presente copolímero también tiene menos un olor que copolímeros de polivinilamina comparativos. Sin embargo, el olor es esencialmente imposible de cuantificar y, por lo tanto, en esta memoria se ofrece una declaración general de olor reducido en comparación con los copolímeros conocidos.

La capa de barrera comprende un copolímero soluble en agua formado por copolimerización de:

(a) 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y

(b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres polivinil-alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ de las unidades de polimerización (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal tal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel; y/o

en donde una disolución acuosa al 4% del copolímero medida en una celda de 10 mm tiene un índice de

color APHA menor que o igual a 10 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable; y/o

en donde el copolímero tiene una distribución de peso molecular unimodal tal como se evidencia por una disolución acuosa al 4% en peso que tiene una turbidez de menos de 100 NTU; y/o

5 en donde el copolímero está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero consistente con una absorción del átomo de carbono de amidina; y/o

en donde el copolímero se produce por un procedimiento que comprende las etapas de:

a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;

10 b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ en el reactor;

c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;

15 d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos uno de éster vinil-alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;

20 e) después del primer periodo de tiempo, alimentar continuamente durante un segundo periodo de tiempo, una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ en el reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor en condiciones de polimerización hasta que se haya alimentado al reactor la cantidad total de la N-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;

25 f) seguido de poner en contacto, durante un tercer periodo de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un éster vinil-alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en donde el tercer periodo de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a 20% en peso y menor que o igual a 70% en peso; seguido por

30 g) saponificar el copolímero bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido por

35 h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero soluble en agua.

Otros Componentes del Revestimiento de Barrera

Además del copolímero de polivinilamina, el revestimiento de barrera de la presente solicitud puede incluir, además, otros componentes que modifican la solubilidad en agua y/o propiedades de barrera del revestimiento de barrera. En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir polímeros reticulados, implicando preferiblemente la reticulación al copolímero de polivinilamina. La reticulación de la capa de barrera puede formarse por reacciones químicas que se inician por calor, presión y/o radiación. En una realización, la reticulación se puede inducir mediante la exposición del material de la capa de barrera a una fuente de radiación, p. ej. exposición a un haz de electrones, radiación gamma y/o luz UV. En otra realización, la capa de barrera puede incluir uno o más reactivos de reticulación, lo cual resulta en una reacción química que forma reticulaciones que comprenden enlaces intermoleculares y/o intramoleculares con el copolímero de polivinilamina. La reticulación del copolímero de polivinilamina con el agente de reticulación se puede iniciar por la aplicación de un catalizador, un reactivo activador, calor, separación de disolvente, irradiación con energía electromagnética (p. ej., UV y radiación gamma) o cualquier combinación de los mismos.

50 La capa de barrera se aplica preferiblemente en forma de una disolución acuosa, pero la capa de barrera, una vez aplicada y/o curada a un sustrato, tiene preferiblemente una adherencia al sustrato que impide que la capa de barrera sea separada por cualquier procesamiento subsiguiente del artículo que está siendo revestido. Por consiguiente, después de haber sido aplicada y fijada al sustrato (p. ej. por reticulación, calentamiento, irradiación y/o similares), se reduce preferiblemente la solubilidad de la capa de barrera en subsiguientes etapas de procesamiento, típicamente de base acuosa.

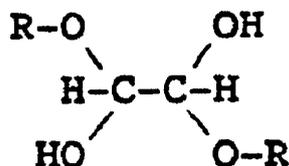
60 Reactivos de reticulación adecuados incluyen monómeros multi-funcionales reactivos con la amina y/o el grupo funcional alcohol del copolímero de polivinilamina. Ejemplos incluyen monómeros multifuncionales que tienen al menos dos miembros seleccionados del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo aldehído, un grupo isocianato y/o un grupo alilo. Ejemplos de monómeros multifuncionales

incluyen divinilbenceno, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, trimelitato de 1,2,4-trialilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, acrilato de cianoetilo, bis(4-acriloxi-poli(etoxi-fenil)propano, isocianurato de trialilo y otros compuestos similares.

Otros agentes de reticulación adecuados incluyen complejos orgánicos de titanato, epíclorhidrina, diisocianato de hexametileno, glioxal, diacrilato de butanodiol, tereftaldehído y/o glutaraldehído. Además, el copolímero de polivinilamina se puede reticular con otros diversos compuestos orgánicos multi-funcionales tales como dialdehídos, poliepóxidos, di- o tri-acrilatos, di- o tri-isocianatos o dihaluros, o compuestos inorgánicos que contienen aniones multivalentes o cationes inorgánicos que son capaces de formar complejos con la polivinilamina. Ejemplos incluyen diacrilato de butanodiol, diisocianatohexano, diepóxidos, resina de hexametoximetil-melamina, N,N'-dihidroximetil-4,5-dihidroxietilen-urea, diacrilato de butanodiol, adipato de dimetilo, formiato de sodio y poli(etilenglicol)diglicidil-éteres.

Agentes de reticulación inorgánicos incluyen compuestos que contienen aniones multivalentes que incluyen titanatos, zirconatos, fosfatos, silicatos y/o cationes inorgánicos de los Grupos 4-13, preferiblemente Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} .

En una realización, el agente de reticulación es un agente de reticulación de carácter no ácido que comprende un compuesto glioxal modificado. Tales compuestos de glioxal modificados están representados por la fórmula general:



en que R representa grupos alquilo inferior $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. El peso molecular de este tipo de materiales está típicamente por debajo de 500. Compuestos de glioxal modificados preferidos son compuestos de polihidroxi.alquil-éter-acetal comercialmente disponibles de BASF bajo el nombre comercial CURESAN™. Compuestos CURESAN™ preferidos incluyen CURESAN™ 199, 200 y 300, que son aldehídos de bloques.

En una realización, los agentes de reticulación se seleccionan del grupo que consiste en monoaldehídos p. ej. formaldehído, acetaldehído y benzaldehído; dialdehídos, p. ej. glutaraldehído, glioxal y dialdehído succínico, trimetilol-melamina, urea-formaldehído, aldehídos de bloques, poliácroleína, ácido bórico y boratos, p. ej., boratos, borato de metilo, trifluoruro de boro, anhídrido bórico, piroboratos, peroxoboratos y boranos.

Otros agentes de reticulación potenciales incluyen carboxilatos de N-lactama, ácidos dicarboxílicos, p. ej. ácido maleico y ácido oxálico, di-isocianatos, sulfato de divinilo y/o compuestos inorgánicos tales como ácidos germánicos, germanatos, sales de titanio y ésteres, cromatos, vanadatos, sales cúpricas y otras sales de los Grupos 4-12.

Los agentes de reticulación pueden estar presentes en la capa de barrera a una concentración suficiente para reticular, al menos parcialmente, el copolímero de polivinilamina. En una realización, la capa de barrera está sólo parcialmente reticulada. En otra forma de realización, la capa de barrera está reticulada en esencia por completo.

El reactivo o los reactivos de reticulación pueden estar presentes en la capa de barrera entre aproximadamente 0,001% en peso y aproximadamente 50% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y el copolímero de polivinilamina presente. Dentro de este intervalo, la concentración del reactivo de reticulación en la capa de barrera es mayor que o igual a aproximadamente 0,005% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,01% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,015% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,02% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,03% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,05% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,06% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,07% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,08% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,09% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,3% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,6% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,8% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,9% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1% en peso,

preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 7% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 8% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 9% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y de copolímero de polivinilamina presente.

También dentro de este intervalo, la concentración del reactivo de reticulación en la capa de barrera es menor que o igual a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 9% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 8% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 7% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,09% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,08% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,07% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,06% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,03% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,02% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,015% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,005% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y el copolímero de polivinilamina presente.

Es importante mencionar que las propiedades mecánicas de la presente capa de barrera están relacionadas con la capacidad de controlar la reticulación que, a la vista de la composición de la presente capa de barrera, no afecta significativamente a la tracción, módulo y alargamiento. Esta propiedad inesperada de la presente capa de barrera se demuestra en los ejemplos que se acompañan.

En una realización, la presente capa de barrera comprende uno o más secuestrantes de oxígeno, que son productos químicos que reaccionan con el oxígeno (O_2) para reducir la concentración de oxígeno. Ejemplos incluyen iones sulfito (SO_3^{2-}), bisulfito (HSO_3^-) que se combinan con el oxígeno para formar sulfato (SO_4^{2-}) y un catalizador de níquel o cobalto. También se pueden utilizar diversos sistemas secuestrantes de oxígeno que incluyen diversos polímeros en combinación con componentes activos.

45 Otros Polímeros

Además del copolímero de polivinilamina, la presente capa de barrera puede incluir diversos homopolímeros y/o copolímeros que mejoran propiedades particulares del comportamiento de la capa de barrera. En una realización, la capa de barrera puede incluir copolímeros solubles en agua de N-vinil-piridina, sales de mono- di- o tri-alkil amonio etilénicamente insaturadas tales como cloruro de vinilbenceno-trimetilamonio, hidrocloreuro de acrilato de aminoetilo, acrilato de N-metilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminometil-N-acrilamida y N,N-dimetilaminoetil-N-acrilamida. Se prefieren polímeros que contengan una pluralidad de meros de aminoalquil-acrilamida sustituida con nitrógeno, preferiblemente en donde el sustituyente aminoalquilo es hidrófilo, p. ej. contiene menos de aproximadamente 8 carbonos.

En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir polímeros de poli(alcohol vinílico) de diversos niveles de hidrólisis. Copolímeros de poli(alcohol vinílico) adecuados tienen un nivel de hidrólisis preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 85% hasta aproximadamente 99,9%, siendo preferido un nivel de hidrólisis entre 86,0-89,0%, siendo aún más preferido 91,0-93,0%, siendo aún más preferido 92,0-94,0%, siendo aún más preferido 95,5-96,5%, siendo aún más preferido 92,5-95,5%, siendo aún más preferido 98,0-98,8%, siendo aún más preferido mayor que o igual a aproximadamente más de 99,3.

En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir, además, copolímeros de alfa-olefina-alcohol vinílico, en

donde la alfa-olefina tiene de 2 a 10 átomos de carbono; preferiblemente EVOH.

La viscosidad de una disolución al 4% del polímero de poli(alcohol vinílico) puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 cps a 20°C. En una realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 45-72 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 1600 a 2200, y un Mw de aproximadamente 146.000 a 186.000. En otra realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 5-6 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 350 a 650, y un Mw de aproximadamente 31.000 a 50.000. En otra realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 22-30 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 1000 a 1500, y un Mw de aproximadamente 85.000 a 124.000. En una realización preferida, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 3-4 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 150 a 300, y un Mw de aproximadamente 13.000 a 23.000.

En una realización, la capa de barrera puede incluir también polímeros solubles o dispersables acuosos tales como látex, poliuretano o poliéster, dispersiones de óxidos inorgánicos, disoluciones acuosas que contienen polímeros tales como derivados de celulosa (p. ej., ésteres de celulosa), monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, caseína, y coloides permeables al agua, sintéticos, que incluyen poli(vinil-lactamas), polímeros de acrilamida, poli(alcohol vinílico) y sus derivados, poli(acetatos de vinilo) hidrolizados, polímeros de acrilatos y metacrilatos de alquilo y sulfoalquilo, poliamidas, polivinil-piridina, polímeros de ácido acrílico, copolímeros de anhídrido maleico, poli(óxido de alquilen), copolímeros de metacrilamida, polivinil-oxazolidinonas, copolímeros de ácido maleico, otros copolímeros de vinilamina, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrilolioxialquil-sulfónico, copolímeros de vinil-imidazol, copolímeros de sulfuro de vinilo, y homopolímero o copolímeros que contienen ácido estirensulfónico.

En la composición también se pueden incluir aditivos adicionales para impartir propiedades deseadas para el artículo particular que está siendo fabricado. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan necesariamente a cargas, pigmentos, colorantes, antioxidantes, estabilizadores, coadyuvantes de elaboración, plastificantes, retardadores de fuego, agentes anti-niebla y secuestrantes. En una realización, la capa de barrera incluye nanoplaquetas.

La capa de barrera puede incluir hasta aproximadamente 99% en peso de materiales que no sean el copolímero de polivinilamina.

La presente capa de barrera puede tener un espesor de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1000 micrómetros. Dentro de este intervalo, el espesor de la capa de barrera es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3, preferiblemente mayor que o igual a alrededor de 3,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 35, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 200, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 300, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 400, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 500, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 600, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 700 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 800, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 900 micrómetros. También dentro de este intervalo, el espesor de la capa de barrera es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 900, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 800, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 700, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 600, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 500, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 400, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 300 micrómetros, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 200, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 100, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60 micrómetros, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1 micrómetro.

Composición de revestimiento

La capa de barrera se forma poniendo en contacto una composición de revestimiento que comprende los componentes y/o los precursores de los componentes de la capa de barrera con el sustrato. En una realización, la composición de revestimiento es preferiblemente una disolución, dispersión o suspensión acuosa que comprende el copolímero de polivinilamina. En otra realización, la composición de revestimiento es preferiblemente una disolución, dispersión o suspensión no acuosa que comprende el copolímero de polivinilamina. Además del copolímero de polivinilamina, la composición de revestimiento puede incluir el o los reactivos descritos en esta memoria, otros polímeros y aditivos. Además, la composición de revestimiento acuosa puede incluir uno más co-disolventes. Co-disolventes preferidos incluyen alcoholes de alquilo inferior (es decir, C₁-C₁₀), ésteres, éteres, cetonas y alcanos.

La viscosidad de la composición de revestimiento es preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 cps a 20°C. Dentro de este intervalo, la viscosidad es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70 cps a 20°C. También dentro de este intervalo, la viscosidad es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 190, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 180, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 170, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 160, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 150, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 140, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 130 cps a 20°C.

La composición de revestimiento puede tener un contenido total en sólidos de aproximadamente 1 a aproximadamente 90% en peso. Dentro de este intervalo, el contenido total en sólidos es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 15, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30%. También dentro de este intervalo, el contenido total en sólidos es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35% en peso.

La composición de revestimiento puede incluir, además, agentes tensioactivos, conservantes y/u otros coadyuvantes de elaboración para mejorar la aplicación y/o adherencia de la composición de revestimiento sobre un sustrato particular.

En una realización, la presente capa de barrera tiene propiedades de adherencia mejoradas frente a las capas de barrera conocidas en la técnica. En una realización, la adherencia de la presente capa de barrera a un sustrato particular es al menos 10% mayor que la adherencia de una capa de barrera comparativa cuando se determina en el "Ensayo de Adherencia de Lavado" tal como se describe en esta memoria. Preferiblemente, la adherencia de la presente capa de barrera a un sustrato particular es al menos 20% mayor, preferiblemente al menos 30% mayor, preferiblemente al menos 40% mayor, preferiblemente al menos 50% mayor, preferiblemente al menos 60% mayor, preferiblemente al menos 70% mayor, preferiblemente al menos 80% mayor, preferiblemente al menos 90% mayor, preferiblemente al menos 100% mayor, preferiblemente al menos 150% mayor, preferiblemente al menos 200% mayor, preferiblemente al menos 250% mayor, preferiblemente al menos 300% mayor, que la adherencia de una capa de barrera comparativa cuando se determina en el "Ensayo de Adherencia de Lavado."

En el Ensayo de Adherencia de Lavado, un sustrato de ensayo se recubre con una capa de barrera de una manera consistente con los procesos conocidos en la técnica, y/o que imita un uso final particular. La cantidad de una capa de barrera se determina en un sustrato revestido con la capa de barrera utilizando HPLC, FTIR, RMN y/o métodos químicos en húmedo. El sustrato revestido se lava a continuación con una disolución acuosa de lavado, p. ej. agua, consistente con etapas de lavado de procesos comerciales conocidos en la técnica, y/o que imita un uso final particular. La cantidad de capa de barrera sobre el sustrato se determina una vez más y se calcula como un porcentaje de la capa de barrera retenida para medir las propiedades de adherencia de la capa de barrera al sustrato. Sin embargo, se pueden utilizar otros métodos comparables para la determinación de la adherencia.

Formación de la Capa de Barrera

La composición de revestimiento se puede producir por simple mezclado, mezclado en estado fundido o amasado, dependiendo de la aplicación pretendida. La composición de revestimiento se prepara preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20°C hasta aproximadamente 300°C. La mezclado puede preceder inmediatamente a la formación del artículo acabado o preforma, o puede preceder a la formación de un material de alimentación o mezcla patrón para su uso posterior en la producción de artículos de envasado acabados. Cuando se producen capas de películas o artículos de múltiples capas, (co)extrusión, colada en disolvente, moldeo por

inyección, moldeo por soplado y estiramiento, orientación, termoconformación, revestimiento por extrusión, revestimiento y curado, estratificación, extrusión-estratificación, moldeo por soplado, moldeo por co-extrusión e inyección o combinaciones de los mismos siguen típicamente a la mezcladura.

5 La composición de revestimiento puede comprender aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 99% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente. Dentro de este intervalo, la composición de recubrimiento puede comprender mayor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40 en peso %, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 90% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente.

15 También dentro de este intervalo, la composición de revestimiento puede comprender menor que o igual a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente.

25 En una realización preferida, la composición de revestimiento se puede aplicar al sustrato por inmersión (revestimiento por inmersión), pulverización (revestimiento por pulverización), revestimiento con rodillo, revestimiento en cortina, revestimiento por varilla dosificadora, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por grabado, extrusión/co-extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y/o similares. En una realización preferida, la composición de revestimiento se aplica al sustrato después de la evaporación del disolvente, y/o calentamiento, y/o irradiación, y/o similares para fijar la composición de revestimiento al sustrato y/o inducir la reticulación para producir la capa de barrera.

Sustratos

35 En una realización, la composición de revestimiento se aplica a un sustrato que comprende una o más resinas poliméricas y/o sustratos inorgánicos. Resinas poliméricas preferidas incluyen resinas de poliolefina y/o resinas de poliéster. Los sustratos pueden incluir, por lo tanto, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad; copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-monóxido de carbono, poliestireno amorfo, poliestireno cristalino, resina de cloruro de vinilo, resina de poliamida, resina de poliactal, resina de policarbonato, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-1-buteno, caucho de propileno-1-buteno, caucho de estireno-butadieno, copolímero de bloques de estireno-butadieno, papel, papel recubierto de resina, poli(tereftalato de etileno) (PET), diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, poli(naftalato de etileno), diacetato de poliéster, poli(etileno-alcohol vinílico) ("EVOH"), poli(acrilonitrilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) ("PVC"), poli(dicloruro de vinilideno) ("PVDC") y/o similares.

50 Sustratos inorgánicos preferidos pueden comprender vidrio de SiO₂, vidrio de TiO₂, diversas capas metálicas que comprenden metales del Grupo 1 al Grupo 16 y/o aleaciones de metales de los mismos, preferiblemente capas que comprenden aluminio y combinaciones de los mismos.

55 Sustratos adecuados incluyen artículos estratificados una sola capa o multicapa flexibles y/o rígidos. Las capas que comprenden la composición pueden estar en varias formas. Pueden estar en forma de películas de partida, incluidas películas "orientadas" o "contraíbles por calor", que en última instancia pueden ser procesadas para formar bolsas, o cubiertas. Las capas también pueden estar en forma de insertos laminares para ser colocados en una cavidad de envasado. En artículos rígidos tales como recipientes para bebidas, bandejas o tazas termoconformadas, la capa puede estar dentro de las paredes del recipiente y, además, puede ser esponjada. Incluso aún más, la capa puede estar también en forma de un forro colocado con o en la tapa o cierre del recipiente. La capa puede incluso estar revestida o estratificada sobre uno cualquiera de los artículos mencionados anteriormente.

60 Los sustratos pueden estar tratados y/o no tratados en superficie. Tratamientos en superficie incluyen tratamiento a la llama, tratamiento corona, irradiación y/o desgaste físico.

65 En una realización, la capa de barrera está presente dentro de un artículo de manera que la capa de barrera está dispuesta entre al menos dos capas. Por ejemplo, la capa de barrera puede estar presente en-entre el sustrato y una capa exterior, o entre una o más capas dispuestas sobre el sustrato. En una realización, la capa de barrera está

presente en al menos dos capas del artículo.

Las capas adicionales también pueden incluir una o más capas que son permeables y/o impermeable a diversos gases, incluidos oxígeno y dióxido de carbono.

5 En una realización, el sustrato es un elemento en blanco que después de tener el revestimiento de barrera aplicado al mismo, es subsiguientemente moldeado por soplado para producir un artículo final. En otra realización, el sustrato es un artículo previamente moldeado por soplado.

10 **Propiedades de la Capa de Barrera**

La presente capa de barrera proporciona propiedades de barrera para evitar la efusión de dióxido de carbono y/u oxígeno a través de la misma. La mejora en las propiedades de barrera del CO₂ se puede medir en términos de un índice de reducción de CO₂, en donde la efusión de CO₂ a través de un sustrato revestido se expresa como un porcentaje de la efusión de CO₂ a través de un sustrato sin revestir esencialmente idéntico en condiciones esencialmente idénticas. Por consiguiente, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de 1% representa una barrera en la que la velocidad de efusión de CO₂ es el 1% de un sustrato no revestido. Un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de más del 100% indica un sustrato que es más permeable al CO₂ que el sustrato no revestido. Del mismo modo, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de cero (0) representa un sustrato que es impermeable al CO₂ bajo las condiciones de ensayo. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ de menos del 100% en un sustrato particular bajo un conjunto particular de condiciones. Preferiblemente, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ menor que o igual a aproximadamente 95%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30 %, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en condiciones similares.

En otra realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ suficiente para proporcionar el mismo o mejor nivel de propiedades de barrera para un sustrato particular cuando el espesor del sustrato se reduce con relación a un sustrato comparativa sin la capa de barrera dispuesta sobre el mismo. En otras palabras, la aplicación de la capa de barrera permite una reducción en el espesor del sustrato. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ suficiente para proporcionar una permeabilidad de CO₂ menor que o igual a un sustrato no revestido, en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 90% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 80% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 70% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 60% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 50% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 40% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 30% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 10% el espesor del sustrato no revestido.

En una realización, la presente capa de barrera tiene al menos uno de los índices de reducción de CO₂ descritos anteriormente mayor que o igual a aproximadamente 0% de humedad relativa (RH) a la temperatura ambiente (es decir, una temperatura entre aproximadamente 20 y 25°C), preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 75% de RH a la temperatura ambiente, prefiriéndose mayor que o igual a aproximadamente 90% de RH a la temperatura ambiente.

65 De igual manera, la mejora en las propiedades de barrera de O₂ se puede medir en términos de un índice de

reducción de O₂, en donde la efusión de O₂ a través de un sustrato revestido se expresa como un porcentaje de la efusión de O₂ a través de un sustrato sin revestir, esencialmente idéntico, bajo condiciones esencialmente idénticas. Por consiguiente, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ de 1% representa una barrera en la que la velocidad de efusión de O₂ es 1% de un sustrato no revestido. Un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ mayor que 100% indica un sustrato que es más permeable a O₂ que el sustrato no revestido. De igual manera, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ de cero (0) representa un sustrato que es impermeable al O₂ bajo las condiciones de ensayo. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de O₂ menor que 100% en un sustrato particular bajo un conjunto particular de condiciones. Preferiblemente, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de O₂ menor que o igual a aproximadamente 95%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en condiciones similares.

En otra realización, la capa de barrera instantánea tiene un índice de reducción de O₂ suficiente para proporcionar el mismo o un mejor nivel de propiedades de barrera a un sustrato particular, cuando el espesor del sustrato se reduce con relación a un sustrato comparativo sin la capa de barrera dispuesta sobre el mismo. En otras palabras, la aplicación de la capa de barrera permite una reducción en el espesor del sustrato. En una realización, la capa de barrera instantánea tiene un índice de reducción de O₂ suficiente para proporcionar una permeabilidad al O₂ menor que o igual a un sustrato no revestido, en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 90% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 80% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 70% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 60% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 50% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 40% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 30% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 20% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 10% el espesor del sustrato sin revestir.

En una realización, la presente capa de barrera tiene al menos una de los índices de reducción de O₂ descritos anteriormente mayor que o igual a aproximadamente 0% de humedad relativa (RH) a la temperatura ambiente (es decir, una temperatura entre aproximadamente 20 y 25°C), preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 75% de RH a la temperatura ambiente, siendo más preferido mayor que o igual a aproximadamente 90% de RH a la temperatura ambiente.

Ejemplos

El ensayo se realizó para determinar la capacidad de disminuir la re-solubilidad de películas de PVOH-VAm (el copolímero de polivinilamina) en una disolución a base de agua.

Método:

Un polímero de PVOH-VAm se produjo de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF tal como se describe arriba. La disolución de PVOH-VAm a 5% de sólidos se puso en contacto con una diversidad de reactivos de reticulación. A continuación, la disolución se coló en forma de una película con un espesor de 100 µm. El agua se separó en una estufa a 30°C a lo largo de 24 horas. Luego se aplicó a las muestras de película secas una historia de calor tal como un tiempo de permanencia de 60 segundos bajo una estufa de IR, en donde la superficie de la película alcanzó aproximadamente 200°F (93,3°C) durante este tiempo.

Ensayo de la Película

5 En estos ensayos, el tiempo de disolución se utiliza para determinar la solubilidad de la película que comprende el polímero de PVOH-VAm producido de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito. El ensayo de tracción se utilizó para determinar cualquier fragilización de la película. El ensayo del color se utilizó para determinar la aceptabilidad del aspecto de la película.

10 El copolímero de PVOH VAm de la invención, utilizado para los ensayos, se seleccionó de las calidades M6 y L12 (Sekisui Specialty Chemicals America, LLC), y se produjo utilizando el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito a menos que se señale lo contrario. Además, se produjo un co-polímero comparativo mediante el Procedimiento Comparativo D y el Procedimiento Comparativo E tal como se comenta en esta memoria. Los copolímeros de la Invención y Comparativos utilizados en esta memoria tenían las siguientes características:

15

Calidad	Sólidos en la Reacción % en peso	4% de Viscosidad a 20°C (cps)	15% de Viscosidad a 20°C (cps)	Cenizas (% de Na ₂ O)	Amina % en moles
M6 de la Invención	52,04	13,37	35,58	0,89	5,0
L12 de la Invención	56,28	7,30	13,54	1,02	10,5
M6 Comparativo Procedimiento D	~ 52	~ 13	~ 35	~ 1	5,0
M6 Comparativo Procedimiento E	~ 52	~ 13	~ 35	~ 1	~ 5

Los reactivos de reticulación utilizados fueron:

20 Curesan 199 - Glioxal en bloques (BASF)
 Carbodilite – Carbodiimida
 SMA – Anhídrido Estireno-Maleico
 Borato - Ácido bórico (Lab Stock).

25 Los reactivos de reticulación se presentan como una relación de reactivo de reticulación a grupos funcionales de amina molar en el copolímero de PVOH-VAm.

30 0,001:1
 0,01:1
 0,1:1
 1:1

El copolímero de PVOH-VAm sin reactivo de reticulación se utilizó como un control estándar. Además, se utilizó una mezcla 50/50 en peso de mezcla de PVOH L12 calidad C-325 junto con L12 en combinación con glioxal.

35 Proceso del Tiempo de Disolución de la Película

500 mL de agua se colocaron en un vaso de precipitados de vidrio;
 Ajustar la temperatura a 25°C;
 Ajustar el pH a 9;
 40 Establecer una velocidad de agitación controlada;
 Sumergir 1 muestra "x1" en agua (compatible); y
 Registrar el momento en el que se forma un agujero en la película para representar el tiempo de rotura; y
 Registrar como el Tiempo de Disolución el tiempo cuando el 95% de la película se disuelve. Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2.

45 Por consiguiente, Curesan 199 (glioxal de bloques) superó a todos los demás reactivos de reticulación insolubles, incluso después de 15 minutos en todas las concentraciones de reticulante por debajo de 10%. El control L-12 fue de 3,61 minutos. No hay ruptura de la película con la concentración de reticulante de 1% y una mejora por encima del 130% en la rotura de la película a una concentración de agente de reticulación de 0,1%. El control L-12 fue de 0,80 minutos. Otros agentes de reticulación mostraron sólo una pequeña mejora. Sin embargo, la mezcla 50/50 de L12 y C-325 no tuvo rotura ni disolución alguna a los 15 minutos (no mostrado).

50

Tal como muestran los datos, Curesan 199 (gloxal de bloques) con L12 PVOH-VAm tuvo el mayor impacto en la mejora del tiempo de disolución de la película. Niveles de adición de 1% y superiores (basado en los grupos funcionales amina del polímero) eran completamente insolubles. Otros agentes de reticulación sólo mostraron pequeñas mejoras en el tiempo de disolución y se necesitan mayores concentraciones de adición.

5 Ensayo del Color: Curesan 199 no mostró diferencia significativa alguna de color que control L12 con películas de un espesor 100 µm con 1% y niveles de adición bajos.

10 Ensayos Mecánicos: Curesan 199 tenía propiedades mecánicas similares a las de control L12 a niveles de adición de 1% e inferiores.

15 La mezcla de PVOH con PVOH-VAm es una opción alternativa a la adición de un agente de reticulación. La adición de una calidad completamente hidrolizada de PVOH (ex. C325, C107) puede mejorar grandemente la solubilidad de PVOH-VAm.

El ensayo de disolución de la película se llevó a cabo utilizando copolímero de PVOH-VAm calidad M6 producido de acuerdo con el Procedimiento Mejorado de Copolímero de NVF. Se utilizó una película de 100 µm en esta memoria el patrón de comparación.

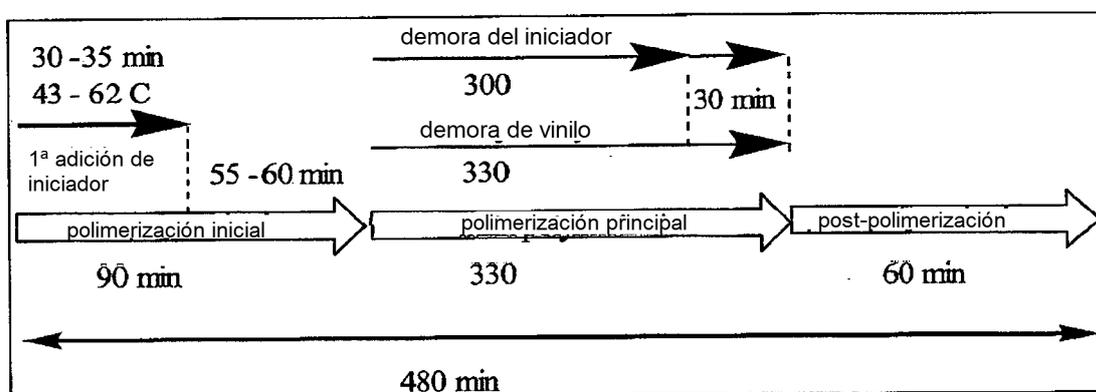
M6:C325 90:10	Mejora de más del 400% del tiempo de rotura en solubilidad (min)
M6:C325 75:25	Totalmente insoluble Mejora de más del 600%
M6:C325 50:50	Totalmente insoluble Mejora de más del 600%

20 A PVOH al 25% añadido la película es completamente insoluble. La simple adición de 10% de PVOH totalmente hidrolizado puede tener una mejora de 400% en la re-solubilidad de la película de PVOH-VAm.

25 Ensayo de las Propiedades de Barrera

Un copolímero de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina (PVOH-PVAm) de la invención se produjo utilizando el procedimiento para producir un copolímero de NVF descrito arriba (M6 de la invención). Se produjeron dos copolímeros comparativos de M6 PVOH-PVAm utilizando los Procedimientos Comparativos D y E. El Procedimiento Comparativo D es esencialmente el mismo que el Procedimiento Comparativo E, pero producido utilizando un equipo diferente.

30 En el Procedimiento Mejorado del Copolímero NVF de la Invención, el iniciador se alimenta durante 30 minutos, seguido de las alimentaciones con demora de iniciador y monómero durante un total de 180 minutos, seguido de otros 120 minutos de reacción después de haber finalizado las alimentaciones. El tiempo de reacción total en laboratorio es de 5 horas. Es importante destacar que el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito no detiene la alimentación de iniciador durante la fase inicial de polimerización.



40 Los Procedimientos Comparativos D y E se muestran arriba y en esta memoria se les alude como Procedimiento Comparativo D por simplicidad. En el Procedimiento Comparativo D, el iniciador se alimenta durante 30-35 minutos y luego se detiene durante 55-60 minutos y después se inician las alimentaciones de iniciador y monómero. La alimentación de iniciador se detiene después de 300 minutos y la alimentación de monómero se continúa durante otros 30 minutos (330 minutos). En este momento todas las alimentaciones se detienen y la reacción se calienta durante otros 60 minutos, lo que resulta en un tiempo de reacción total de 8 horas.

5 Películas de los copolímeros de PVOH-PVAm se produjeron y se sometieron a ensayo de barrera de O₂ por MOCON Inc., 7500 Boone Avenue. MN. Minneapolis. MN 55428 EE.UU. de acuerdo con parámetros de ensayo de barrera bien conocidos para un experto mínimo en la técnica. Los copolímeros de PVOH-PVAm se reticularon utilizando Polycup 172 (Hercules/Ashland) que es un aducto de epiclohidrina bien conocido en la técnica.

Método de Preparación de Películas para el Ensayo de Barrera al Oxígeno

10 Se calentó una disolución al 7% p/p del copolímero de PVOH-PVAm para asegurar una disolución completa, se enfrió a la temperatura ambiente y después se filtró a través de un tamiz de malla 140 para separar geles no se habían solubilizado.

15 El compuesto de reticulación Polycup 172 se añadió a continuación a las disoluciones filtradas bajo agitación suave. El compuesto de reticulación se añadió a razón de 2,5% y 5% p/p, basado en los cálculos relativos a la actividad del compuesto de reticulación y la composición del copolímero de PVOH PVAm.

20 Las disoluciones se centrifugaron a continuación durante 10' a 1200 rpm para eliminar las burbujas de aire atrapadas y luego se colaron en una película de PET de 3 milésimas de pulgada (76,2 μ) (el sustrato de ensayo) utilizando un aplicador de varilla en húmedo de 1,5 milésimas de pulgada (35,4 μ) de Gardco.

Las películas se secaron en una estufa de aire forzado durante 2 minutos a 121°C.

25 Las películas de PET revestidas se sometieron luego a ensayo en cuanto a la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR – siglas en inglés) de acuerdo con las normas de ensayo MOCON utilizando un Instrumento Oxtran 2/21 de MOCON de acuerdo con:

- norma ASTM-F3985, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas oxígeno, en estado estacionario, a 23°C 0% de RH;
- 30 norma ASTM-F-1927, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas oxígeno, en estado estacionario, a una temperatura dada y el nivel de % de RH, a través de la película, láminas, estratificados, co-extrusiones, o papeles o tejidos recubiertos de plástico;
- norma DIN 53380, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas a través de películas de plástico u otros materiales dependiendo de la temperatura y el gas de ensayo;
- 35 norma JIS-7126, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas de cualquier material de plástico en forma de película, lámina, estratificado, material co-extrudido o material recubierto de plástico flexible bajo una presión diferencial;
- norma ISO CD 15105-2, utilizada para determinar la velocidad de transmisión de gas de cualquier material plástico en forma de película, lámina, estratificado, material co-extrudido o material recubierto de plástico flexible; y/o un proceso de ensayo estándar equivalente.

40 En una primera ronda de ensayos, las muestras se evaluaron para la OTR a 40°C y 50% de RH como sigue:

Ensayo MOCON de OTR (Tasa de Transmisión de Oxígeno)	OTR a 40°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Sustrato PET comparativo (sin revestimiento) 3 milésimas de pulgada (76,2 μ)	1,8900	2,67
Copolímero de la Invención Puro	0,0029	2,67
Celvol 310 Comparativo	0,0086	2,67
Oxibloc 1322 Comparativo	1,4424	2,67
AQ-4104 EVOH Comparativo	0,3395	2,67
Copolímero de la Invención + C-310 (50/50)	0,0029	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30) pH = 10,5	0,0038	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30) pH = 5,1	0,0086	2,67

45 En una segunda ronda de ensayos, el efecto de la humedad sobre la tasa de transmisión de oxígeno se determinó utilizando la película de copolímero de la Invención como sigue:

	OTR a 23°C	OTR a 23°C	OTR a 23°C	OTR a 23°C	Espesor de la

	0% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	75% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	85% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	película [micras]
Copolímero de la Invención Puro	0,0034	0,0055	0,0036	0,0063	2,67
Copolímero de la Invención + 0,5% de P172	0,0021	0,0014	0,0009	0,0069	2,67
Copolímero de la Invención + 1,5% de P172	0,0006	0,0003	0,0003	0,0066	2,67
AQ-4104 EVOH Comparativo	0,0241	0,0245	0,0263	0,0260	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30)	0,0029	0,0005	0,0029	0,0063	2,67

Límite de detección OTR Extremo inferior < 0,0003 cm³/645 cm²-día

Concentración del gas de ensayo 100% de O₂

Presión del gas de ensayo: 760 mm de Hg

Gas portador 98% de N₂, 2% de H₂

5

Como muestran los datos, la presente capa de barrera puede comprender, además, un polímero adicional o copolímero (p. ej. de etileno-alcohol vinílico, EVOH) que proporciona un beneficio adicional frente a los componentes individuales solos.

10

En una tercera ronda de ensayos, se evaluó la OTR de polímeros de PVOH-PVAm producidos por diferentes procedimientos.

	OTR a 23°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 75% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 90% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Copolímero de la Invención M6 Puro	0,0016	0,0016	0,0014	2,67
Procedimiento Comparativo D de M6 Puro	0,0030	0,0178	0,0298	2,67
Procedimiento Comparativo E de M6 Puro	0,0034	0,0164	0,0253	2,67

15 Además, se evaluó a lo largo del tiempo la viscosidad de las disoluciones de PVOH-PVAm reticuladas con epíclorhidrina (Polycup 172).

Viscosidad según Brookfield, cps a 25°C	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Copolímero de la Invención M6 + 5% de P172	70	120	270	1100	Gelificada/susceptible de corte
Procedimiento Comparativo D de M6 + 5% de P172	70	100	160	360	Casi gelificada/muy espesa

20 Como demuestran los datos, el copolímero de la Invención producido de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF descrito anteriormente muestra una mejora acusada en la OTR con relación al sustrato sin tratar, y una mejora en las propiedades con relación a los materiales de los Procedimientos Comparativos D y E. Además, el copolímero de la Invención producido a través del "procedimiento para producir un copolímero de NVF

arriba descrito" demuestra una mayor reactividad con agentes de reticulación en comparación con el Procedimiento D. Además de las propiedades de barrera, las películas de copolímero de la invención han mejorado en gran medida las propiedades de color. Para demostrar esto, se midió el color APHA de una disolución al 8% del copolímero utilizando un colorímetro Colorquest de Hunter Lab. Los datos son los siguientes:

5

Análisis del Color APHA utilizando un equipo Colorquest de Hunter Lab – tamaño de la muestra 10 mm diluida hasta TS al 8%

Copolímero de la Invención M6 Puro	3,88	blanco transparente
Procedimiento Comparativo D de M6 Puro	128,52	muy amarillo
Procedimiento Comparativo E de M6 Puro	93,6	amarillo
* Cuanto más bajo sea el número - color menos amarillo		

10

Por consiguiente, el copolímero de la invención produce una película de "transparente como el agua" en esencia, mientras que las películas comparativas tienen un color amarillo inaceptable.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a una capa de barrera, a un método de producir una capa de barrera y a artículos que comprenden una capa de barrera.

20 Numerosas referencias se dirigen a capas de barrera y/o envases que comprenden capas de barrera. Por ejemplo, la publicación de patente de EE.UU. N° 2006/0246241 se dirige en general a un material de envasado que comprende un componente de base polimérico y un componente de barrera que recubre y forra una superficie del componente de base, inhibiendo el componente de barrera la migración de gases, vapores y líquidos a través del componente de base. El componente de barrera comprende una capa polimérica que comprende al menos dos especies poliméricas diferentes que son polares y que son solubles en agua. Las diferentes especies tienen diferentes composiciones químicas y son complementarias en cuanto a que están unidas físicamente por complejación interpolímera para formar una red física interpenetrante. La descripción también proporciona un procedimiento para producir el material de envasado, que comprende revestir al menos una superficie del componente de base con el componente de barrera y provocar que las especies complementarias interactúen juntas físicamente por complejación interpolímera para formar una red interpenetrante física.

30

El documento US 5300566 se dirige a copolímeros de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina que contienen un bajo nivel de funcionalidad amina. El documento WO 03/054030 se dirige a capas de revestimiento que comprenden polímeros de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina.

35

El documento WO2007/002322 se dirige generalmente a una composición de revestimiento para proporcionar sustratos con propiedades de barrera de oxígeno. El sustrato puede ser, por ejemplo, una película tal como una película de poliéster. La composición de revestimiento incluye un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un copolímero de alcohol vinílico y una vinilamina. El revestimiento de barrera formado a partir de la composición de revestimiento es típicamente menor que aproximadamente (1) micras de espesor y proporciona una transmisión de oxígeno reducida, incluso a humedades relativas relativamente altas.

40

Mientras que numerosas referencias están dirigidas a capas de barrera, a su producción y uso, capas de barrera empleadas como disoluciones solubles en agua que son eficaces contra la transmisión de dióxido de carbono y de oxígeno se han ignorado en gran medida.

45

Como se puede ver, existe una necesidad de capas de barrera que se empleen en forma de composiciones solubles en agua, que proporcionen propiedades de barrera de CO₂ y/u O₂ mejoradas, en particular, a sustratos rígidos.

50 SUMARIO DE LA INVENCION

En un aspecto de la presente invención, una capa de barrera comprende un copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) aplicado a un sustrato en forma de una composición soluble en agua, en donde el copolímero de

5 polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma por copolimerización de: (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.

10 Lo anterior se ha esbozado más bien en líneas generales las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que pueda entenderse mejor la descripción detallada de la invención que sigue. Características y ventajas adicionales de la invención se describirán a continuación en esta memoria, que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La siguiente descripción detallada es de los mejores modos actualmente contemplados de llevar a cabo la invención. La descripción no debe ser tomada en un sentido limitativo, sino que se hace meramente con el propósito de ilustrar los principios generales de la invención, ya que el alcance de la invención se define mejor por las reivindicaciones adjuntas.

20 En la siguiente descripción, se exponen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión completa de la presente invención. Sin embargo, resultará obvio para los expertos en la técnica que la presente invención puede ponerse en práctica sin tales detalles específicos. En otros casos, dispositivos bien conocidos se han mostrado en forma de diagrama de bloques, con el fin de no oscurecer la presente invención con detalles innecesarios. En su mayor parte, se han omitido los detalles innecesarios para obtener una comprensión completa de la presente invención, en la medida en que estos detalles están dentro de las habilidades de personas de experiencia ordinaria en la técnica relevante.

25 Los términos y expresiones utilizados en esta memoria incluyen un reactor, que se define como cualquier o cualesquiera recipientes en los que se produce una reacción química. Tal como se utiliza en esta memoria, el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se utilizan como en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985). Polímero puede utilizarse para aludir a homopolímeros, copolímeros, interpolímeros y terpolímeros. Del mismo modo, un copolímero puede aludir a un polímero que comprende al menos dos monómeros, opcionalmente con otros monómeros.

30 Cuando se alude que un polímero comprende un monómero, el monómero está presente en el polímero en la forma polimerizada del monómero o en la forma de derivado del monómero. De igual manera, cuando los componentes de catalizador se describen como que comprenden formas estables neutrales de los componentes, se entiende bien por un experto en la técnica que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

35 Tal como se utiliza en esta memoria, las fórmulas estructurales se emplean como se entiende comúnmente en la técnica química; líneas ("-") se utilizan para representar asociaciones entre átomos, así como las frases "asociados con", "unidos a" y "unión" no se limitan a la representación de un determinado tipo de enlace químico, ya que estas líneas y frases pretenden representar un "enlace químico"; un "enlace químico", definido como una fuerza de atracción entre los átomos que es lo suficientemente fuerte para permitir que el agregado combinado funcione como una unidad, o "compuesto".

40 En términos generales, la presente invención proporciona, en general, una capa de barrera, un método de producir una capa de barrera y artículos que comprenden una capa de barrera.

Composición de la Capa de Barrera

45 La capa de barrera comprende un copolímero que comprende alcohol vinílico y una vinilamina, al que se puede aludir en esta memoria simplemente como el copolímero de polivinilamina y/o por la abreviatura PVAm, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma copolimerizando: (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrolizando de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.

50

El copolímero de polivinilamina comprende restos vinilamina y restos alcohol vinílico como un copolímero aleatorio.

El procedimiento para producir un copolímero soluble en agua adecuado para su uso en la presente solicitud puede comprender las etapas de:

- a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;
- b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor;
- c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;
- d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;
- e) después del primer período de tiempo, alimentar de forma continua durante un segundo período de tiempo una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor en condiciones de polimerización hasta que hayan sido alimentadas al reactor la cantidad total de la n-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;
- f) seguido de poner en contacto durante un tercer período de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, en donde el tercer período de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso y menor que o igual a aproximadamente 70% en peso; seguido de
- g) saponificar el copolímero bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido de
- h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero soluble en agua. La capa de barrera se forma aplicando el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) a un sustrato en forma de una composición soluble en agua.

Propiedades del Copolímero de Polivinilamina

El copolímero de polivinilamina de la presente solicitud comprende residuos de vinilamina y alcohol vinílico. En una realización, el copolímero de polivinilamina comprende más de o igual a aproximadamente 0,5% en moles de vinilamina, y menos de o igual a aproximadamente 99% en moles de vinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente. Dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina comprende preferiblemente más de o igual a aproximadamente 1% en moles de vinilamina, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 2% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 3% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 4% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 5% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 6% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 7% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 8% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 9% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 10% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 15% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 20% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 25% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 30% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 35% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 40% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 45% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 50% en moles de polivinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente.

También dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina comprende preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 90% en moles de vinilamina, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 80% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 70% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 60% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 50% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 30% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 25% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 20 % en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 15% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 10% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 9% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 8% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 7% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 6% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 5% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 4% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 3% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 2% en moles de polivinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina

presente.

5 En una realización, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina puede ser mayor que o igual a aproximadamente 5.000 g/mol, y menor que o igual a aproximadamente 2.000.000 g/mol. Dentro de este intervalo, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina preferiblemente es mayor que aproximadamente 10.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 20.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 30.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 40.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 50.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 60.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 70.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 80.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 90.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 100.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 150.000 g/mol.

15 También dentro de este intervalo, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina es preferiblemente menor que aproximadamente 1.500.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 1.000.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 500.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 100.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 90.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 80.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 70.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 60.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 50.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 40.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000 g/mol.

20 En una realización, el copolímero de polivinilamina puede incluir un copolímero que tiene una distribución unimodal. En otra realización, el copolímero de polivinilamina puede incluir un copolímero que tiene una distribución bimodal o una distribución multimodal.

25 En una realización, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad, determinada como el peso molecular medio ponderal (M_w) dividido por el peso molecular medio numérico (M_n) de 1 a aproximadamente 200. Dentro del intervalo, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad mayor que o igual a aproximadamente 2, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 6, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 7, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 8, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 9, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 35, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40.

35 También dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad menor que o igual a aproximadamente 45, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 9, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 8, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 7, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 6, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4.

40 El presente copolímero de polivinilamina tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel. Un análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel adecuado puede encontrarse en la Publicación de Waters Corporation N° WA10192 titulada "Waters Alliance System: Gradient Análisis of Polymer Blends" publicada por Waters Corporation, Milford, Ma. Disponible en: <http://www.waters.com/waters/library.h-tm?cid=511436&lid=1536540>

45 En una realización, el análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel incluye las siguientes etapas y condiciones:

Condiciones de HPLC:

60 10 minutos el tiempo de funcionamiento con un equilibrio post-operación de 5 minutos.
El disolvente comienza con 99% de agua / 1% de acetonitrilo (ACN) en el tiempo 0 minutos, y termina con 80% de ACN y 20% de 99% de agua / 1% de ACN en 10 minutos. La pendiente es uniforme con el tiempo.
Caudal: 1,0 ml/min
Columna: PLRP-S, 4000A, 8 Micras, 50 x 4,6 mm, temperatura a 40°C
Volumen de inyección: 20 microlitros

La muestra fluye en un detector evaporativo de dispersión de luz (ELS – siglas en inglés) después de pasar a través de la columna de HPLC.

Condiciones del ELS:

5

Flujo de gas de nitrógeno a 2,0 ml/min
Temperatura del nebulizador a 90°C
Temperatura de evaporación a 120°C

10 Datos

La adquisición de datos es a través del sistema de cromatografía Atlas.

15 Preparación de la muestra

La preparación de la muestra toma una disolución al 1-2 por ciento y se calienta a 85°C durante una hora mientras se agita, a continuación se enfría de nuevo hasta la temperatura ambiente (es decir, 25°C).

20

Se filtra a través de un filtro de 0,45 micras en un vial con tapón de goma.

En una realización, el presente copolímero de polivinilamina tiene una distribución de peso molecular unimodal, tal como se evidencia por una disolución acuosa al 4% en peso que tiene una turbidez de menos de 100 unidades de turbidez (NTU – siglas en inglés) Para los fines de esta memoria, unidades de turbidez indican unidades nefelométricas de turbidez (NTU). La turbidez se mide usando un nefelómetro, cuyo uso se conoce comúnmente por una persona con una experiencia mínima en la técnica.

25

En una realización, la turbidez de una disolución al 4% en peso es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 95, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, siendo todavía más preferido menor que o igual a aproximadamente 15 NTU.

30

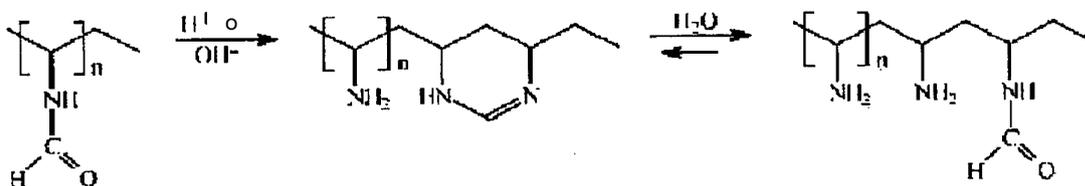
35

El copolímero de polivinilamina está esencialmente libre de anillos de amidina. Esto indica una distribución aleatoria de la amida en el copolímero intermedio antes de la hidrólisis y, por lo tanto, un copolímero de polivinilamina al azar. El copolímero de amina está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica de carbono de amidina.

40

El procedimiento mediante el cual los anillos de amidina se forman en el copolímero se representa de la siguiente manera:

45



en donde restos amida del copolímero reaccionan mediante reacción intramolecular para producir los anillos de amidina. La presencia de tales anillos puede determinarse por ¹³C-RMN tal como se muestra en la Figura 3.

50

Por consiguiente, en una realización, la presencia de una absorción en el intervalo de 150 ppm puede indicar que un anillo de amidina está presente en un copolímero. En una realización, el presente copolímero está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción del átomo de carbono de amidina (p. ej. 150 ppm o equivalente). Para obtener más información, véase Witek, Ewa, Pazdro, Marcin y Bortel, Edgar (2007) "Mechanism for Base Hydrolysis of Poly(N-vinylformamide)", Journal of Macromolecular Science, Parte A, 44:5, 503-507

55

DOI: 10.1080/10601320701235461 URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10601320701235461>

En una realización, el presente copolímero tiene menos color que un copolímero producido de acuerdo con la técnica anterior. Se piensa que esto es el resultado de un copolímero más al azar de la presente invención, en comparación con los copolímeros conocidos en la técnica. En una realización, una disolución al 4% del copolímero tiene un índice de color APHA menor que o igual a aproximadamente 100 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable. Preferiblemente, una disolución al 4% del copolímero tiene un índice de color APHA menor que o igual a 10, preferiblemente menor que o igual a 5 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable.

El presente copolímero también tiene menos un olor que copolímeros de polivinilamina comparativos. Sin embargo, el olor es esencialmente imposible de cuantificar y, por lo tanto, en esta memoria se ofrece una declaración general de olor reducido en comparación con los copolímeros conocidos.

La capa de barrera comprende un copolímero soluble en agua formado por copolimerización de:

(a) 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y

(b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades de polimerización (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal tal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel; y/o

en donde una disolución acuosa al 4% del copolímero medida en una celda de 10 mm tiene un índice de color APHA menor que o igual a 10 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable; y/o

en donde el copolímero tiene una distribución de peso molecular unimodal tal como se evidencia por una disolución acuosa al 4% en peso que tiene una turbidez de menos de 100 NTU; y/o

en donde el copolímero está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción del átomo de carbono de amidina; y/o

en donde el copolímero se produce por un procedimiento que comprende las etapas de:

a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;

b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor;

c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;

d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos uno de éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;

e) después del primer periodo de tiempo, alimentar continuamente durante un segundo periodo de tiempo, una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor en condiciones de polimerización hasta que se haya alimentado al reactor la cantidad total de la N-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;

f) seguido de poner en contacto, durante un tercer periodo de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, en donde el tercer periodo de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a 20% en peso y menor que o igual a 70% en peso; seguido por

g) saponificar el copolímero bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido por

h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero soluble en agua.

Otros Componentes del Revestimiento de Barrera

Además del copolímero de polivinilamina, el revestimiento de barrera de la presente solicitud puede incluir, además, otros componentes que modifican la solubilidad en agua y/o propiedades de barrera del revestimiento de barrera. En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir polímeros reticulados, implicando preferiblemente la reticulación al copolímero de polivinilamina. La reticulación de la capa de barrera puede formarse por reacciones

químicas que se inician por calor, presión y/o radiación. En una realización, la reticulación se puede inducir mediante la exposición del material de la capa de barrera a una fuente de radiación, p. ej. exposición a un haz de electrones, radiación gamma y/o luz UV. En otra realización, la capa de barrera puede incluir uno o más reactivos de reticulación, lo cual resulta en una reacción química que forma reticulaciones que comprenden enlaces intermoleculares y/o intramoleculares con el copolímero de polivinilamina. La reticulación del copolímero de polivinilamina con el agente de reticulación se puede iniciar por la aplicación de un catalizador, un reactivo activador, calor, separación de disolvente, irradiación con energía electromagnética (p. ej., UV y radiación gamma) o cualquier combinación de los mismos.

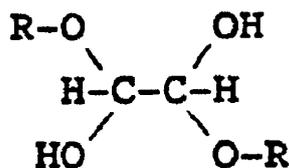
La capa de barrera se aplica preferiblemente en forma de una disolución acuosa, pero la capa de barrera, una vez aplicada y/o curada a un sustrato, tiene preferiblemente una adherencia al sustrato que impide que la capa de barrera sea separada por cualquier procesamiento subsiguiente del artículo que está siendo revestido. Por consiguiente, después de haber sido aplicada y fijada al sustrato (p. ej. por reticulación, calentamiento, irradiación y/o similares), se reduce preferiblemente la solubilidad de la capa de barrera en subsiguientes etapas de procesamiento, típicamente de base acuosa.

Reactivos de reticulación adecuados incluyen monómeros multi-funcionales reactivos con la amina y/o el grupo funcional alcohol del copolímero de polivinilamina. Ejemplos incluyen monómeros multifuncionales que tienen al menos dos miembros seleccionados del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo aldehído, un grupo isocianato y/o un grupo alilo. Ejemplos de monómeros multifuncionales incluyen divinilbenceno, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, trimelitato de 1,2,4-trialilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, acrilato de cianoetilo, bis(4-acriloxi-poli(etoxi-fenil)propano, isocianurato de trialilo y otros compuestos similares.

Otros agentes de reticulación adecuados incluyen complejos orgánicos de titanato, epíclorhidrina, diisocianato de hexametileno, glioxal, diacrilato de butanodiol, tereftaldehído y/o glutaraldehído. Además, el copolímero de polivinilamina se puede reticular con otros diversos compuestos orgánicos multi-funcionales tales como dialdehídos, poliepóxidos, di- o tri-acrilatos, di- o tri-isocianatos o dihaluros, o compuestos inorgánicos que contienen aniones multivalentes o cationes inorgánicos que son capaces de formar complejos con la polivinilamina. Ejemplos incluyen diacrilato de butanodiol, diisocianato hexano, diepóxidos, resina de hexametoximetil-melamina, N,N'-dihidroximetil-4,5-dihidroxietileno-urea, diacrilato de butanodiol, adipato de dimetilo, formiato de sodio y poli(etilenglicol)diglicidil-éteres.

Agentes de reticulación inorgánicos incluyen compuestos que contienen aniones multivalentes que incluyen titanatos, zirconatos, fosfatos, silicatos y/o cationes inorgánicos de los Grupos 4-13, preferiblemente Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} .

En una realización, el agente de reticulación es un agente de reticulación de carácter no ácido que comprende un compuesto glioxal modificado. Tales compuestos de glioxal modificados están representados por la fórmula general:



en que R representa grupos alquilo inferior $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. El peso molecular de este tipo de materiales está típicamente por debajo de 500. Compuestos de glioxal modificados preferidos son compuestos de polihidroxi-alquil-éter-acetal comercialmente disponibles de BASF bajo el nombre comercial CURESAN™. Compuestos CURESAN™ preferidos incluyen CURESAN™ 199, 200 y 300, que son aldehídos de bloques.

En una realización, los agentes de reticulación se seleccionan del grupo que consiste en monoaldehídos p. ej. formaldehído, acetaldehído y benzaldehído; dialdehídos, p. ej. glutaraldehído, glioxal y dialdehído succínico, trimetilol-melamina, urea-formaldehído, aldehídos de bloques, poli(acroleína), ácido bórico y boratos, p. ej., boratos, borato de metilo, trifluoruro de boro, anhídrido bórico, piroboratos, peroxoboratos y boranos.

Otros agentes de reticulación potenciales incluyen carboxilatos de N-lactama, ácidos dicarboxílicos, p. ej. ácido maleico y ácido oxálico, di-isocianatos, sulfato de divinilo y/o compuestos inorgánicos tales como ácidos germánicos, germanatos, sales de titanio y ésteres, cromatos, vanadatos, sales cúpricas y otras sales de los Grupos 4-12.

Los agentes de reticulación pueden estar presentes en la capa de barrera a una concentración suficiente para reticular, al menos parcialmente, el copolímero de polivinilamina. En una realización, la capa de barrera está sólo

parcialmente reticulada. En otra forma de realización, la capa de barrera está reticulada en esencia por completo.

5 El reactivo o los reactivos de reticulación pueden estar presentes en la capa de barrera entre aproximadamente 0,001% en peso y aproximadamente 50% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y el copolímero de polivinilamina presente. Dentro de este intervalo, la concentración del reactivo de reticulación en la capa de barrera es mayor que o igual a aproximadamente 0,005% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,01% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,015% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,02% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,03% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,05% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,06% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,07% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,08% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,09% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,3% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,6% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,8% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,9% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 7% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 8% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 9% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y de copolímero de polivinilamina presente.

30 También dentro de este intervalo, la concentración del reactivo de reticulación en la capa de barrera es menor que o igual a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 9% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 8% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 7% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,09% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,08% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,07% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,06% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,03% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,02% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,015% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,005% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y el copolímero de polivinilamina presente.

55 Es importante mencionar que las propiedades mecánicas de la presente capa de barrera están relacionadas con la capacidad de controlar la reticulación que, a la vista de la composición de la presente capa de barrera, no afecta significativamente a la tracción, módulo y alargamiento. Esta propiedad inesperada de la presente capa de barrera se demuestra en los ejemplos que se acompañan.

60 En una realización, la presente capa de barrera comprende uno o más secuestrantes de oxígeno, que son productos químicos que reaccionan con el oxígeno (O_2) para reducir la concentración de oxígeno. Ejemplos incluyen iones sulfito (SO_3^{2-}), bisulfito (HSO_3^-) que se combinan con el oxígeno para formar sulfato (SO_4^{2-}) y un catalizador de níquel o cobalto. También se pueden utilizar diversos sistemas secuestrantes de oxígeno que incluyen diversos polímeros en combinación con componentes activos.

Otros Polímeros

Además del copolímero de polivinilamina, la presente capa de barrera puede incluir diversos homopolímeros y/o copolímeros que mejoran propiedades particulares del comportamiento de la capa de barrera. En una realización, la capa de barrera puede incluir copolímeros solubles en agua de N-vinil-piridina, sales de mono- di- o tri-alquil amonio etilénicamente insaturadas tales como cloruro de vinilbenceno-trimetilamonio, hidrocloreuro de acrilato de aminoetilo, acrilato de N-metilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminometil-N-acrilamida y N,N-dimetilaminoetil-N-acrilamida. Se prefieren polímeros que contengan una pluralidad de meros de aminoalquil-acrilamida sustituida con nitrógeno, preferiblemente en donde el sustituyente aminoalquilo es hidrófilo, p. ej. contiene menos de aproximadamente 8 carbonos.

En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir polímeros de poli(alcohol vinílico) de diversos niveles de hidrólisis. Copolímeros de poli(alcohol vinílico) adecuados tienen un nivel de hidrólisis preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 85% hasta aproximadamente 99,9%, siendo preferido un nivel de hidrólisis entre 86,0-89,0%, siendo aún más preferido 91,0-93,0%, siendo aún más preferido 92,0-94,0%, siendo aún más preferido 95,5-96,5%, siendo aún más preferido 92,5-95,5%, siendo aún más preferido 98,0-98,8%, siendo aún más preferido mayor que o igual a aproximadamente más de 99,3.

En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir, además, copolímeros de alfa-olefina-alcohol vinílico, en donde la alfa-olefina tiene de 2 a 10 átomos de carbono; preferiblemente EVOH.

La viscosidad de una disolución al 4% del polímero de poli(alcohol vinílico) puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 cps a 20°C. En una realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 45-72 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 1600 a 2200, y un Mw de aproximadamente 146.000 a 186.000. En otra realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 5-6 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 350 a 650, y un Mw de aproximadamente 31.000 a 50.000. En otra realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 22-30 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 1000 a 1500, y un Mw de aproximadamente 85.000 a 124.000. En una realización preferida, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 3-4 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 150 a 300, y un Mw de aproximadamente 13.000 a 23.000.

En una realización, la capa de barrera puede incluir también polímeros solubles o dispersables acuosos tales como látex, poliuretano o poliéster, dispersiones de óxidos inorgánicos, disoluciones acuosas que contienen polímeros tales como derivados de celulosa (p. ej., ésteres de celulosa), monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, caseína y similares, y coloides permeables al agua, sintéticos, que incluyen poli(vinil-lactamas), polímeros de acrilamida, poli(alcohol vinílico) y sus derivados, poli(acetatos de vinilo) hidrolizados, polímeros de acrilatos y metacrilatos de alquilo y sulfoalquilo, poliamidas, polivinil-piridina, polímeros de ácido acrílico, copolímeros de anhídrido maleico, poli(óxido de alquilen), copolímeros de metacrilamida, polivinil-oxazolidinonas, copolímeros de ácido maleico, otros copolímeros de vinilamina, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrilolioxialquil-sulfónico, copolímeros de vinil-imidazol, copolímeros de sulfuro de vinilo, y homopolímero o copolímeros que contienen ácido estirensulfónico.

En la composición también se pueden incluir aditivos adicionales para impartir propiedades deseadas para el artículo particular que está siendo fabricado. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan necesariamente a cargas, pigmentos, colorantes, antioxidantes, estabilizadores, coadyuvantes de elaboración, plastificantes, retardadores de fuego, agentes anti-niebla y secuestrantes. En una realización, la capa de barrera incluye nanoplaquetas.

La capa de barrera puede incluir hasta aproximadamente 99% en peso de materiales que no sean el copolímero de polivinilamina.

La presente capa de barrera puede tener un espesor de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1000 micrómetros. Dentro de este intervalo, el espesor de la capa de barrera es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3, preferiblemente mayor que o igual a alrededor de 3,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 35, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 200, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 300,

preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 400, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 500, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 600, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 700 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 800, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 900 micrómetros. También dentro de este intervalo, el espesor de la capa de barrera es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 900, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 800, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 700, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 600, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 500, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 400, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 300 micrómetros, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 200, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 100, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60 micrómetros, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1 micrómetro.

Composición de revestimiento

La capa de barrera se forma poniendo en contacto una composición de revestimiento que comprende los componentes y/o los precursores de los componentes de la capa de barrera con el sustrato. En una realización, la composición de revestimiento es preferiblemente una disolución, dispersión o suspensión acuosa que comprende el copolímero de polivinilamina. En otra realización, la composición de revestimiento es preferiblemente una disolución, dispersión o suspensión no acuosa que comprende el copolímero de polivinilamina. Además del copolímero de polivinilamina, la composición de revestimiento puede incluir el o los reactivos descritos en esta memoria, otros polímeros y aditivos. Además, la composición de revestimiento acuosa puede incluir uno más co-disolventes. Co-disolventes preferidos incluyen alcoholes de alquilo inferior (es decir, C₁-C₁₀), ésteres, éteres, cetonas y alcanos.

La viscosidad de la composición de revestimiento es preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 cps a 20°C. Dentro de este intervalo, la viscosidad es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70 cps a 20°C. También dentro de este intervalo, la viscosidad es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 190, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 180, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 170, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 160, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 150, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 140, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 130 cps a 20°C.

La composición de revestimiento puede tener un contenido total en sólidos de aproximadamente 1 a aproximadamente 90% en peso. Dentro de este intervalo, el contenido total en sólidos es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 15, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30%. También dentro de este intervalo, el contenido total en sólidos es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35% en peso.

La composición de revestimiento puede incluir, además, agentes tensioactivos, conservantes y/u otros coadyuvantes de elaboración para mejorar la aplicación y/o adherencia de la composición de revestimiento sobre un sustrato particular.

En una realización, la presente capa de barrera tiene propiedades de adherencia mejoradas frente a las capas de barrera conocidas en la técnica. En una realización, la adherencia de la presente capa de barrera a un sustrato particular es al menos 10% mayor que la adherencia de una capa de barrera comparativa cuando se determina en el "Ensayo de Adherencia de Lavado" tal como se describe en esta memoria. Preferiblemente, la adherencia de la presente capa de barrera a un sustrato particular es al menos 20% mayor, preferiblemente al menos 30% mayor, preferiblemente al menos 40% mayor, preferiblemente al menos 50% mayor, preferiblemente al menos 60% mayor, preferiblemente al menos 70% mayor, preferiblemente al menos 80% mayor, preferiblemente al menos 90% mayor, preferiblemente al menos 100% mayor, preferiblemente al menos 150% mayor, preferiblemente al menos 200%

mayor, preferiblemente al menos 250% mayor, preferiblemente al menos 300% mayor, que la adherencia de una capa de barrera comparativa cuando se determina en el "Ensayo de Adherencia de Lavado."

5 En el Ensayo de Adherencia de Lavado, un sustrato de ensayo se recubre con una capa de barrera de una manera consistente con los procesos conocidos en la técnica, y/o que imita un uso final particular. La cantidad de una capa de barrera se determina en un sustrato revestido con la capa de barrera utilizando HPLC, FTIR, RMN y/o métodos químicos en húmedo. El sustrato revestido se lava a continuación con una disolución acuosa de lavado, p. ej. agua, consistente con etapas de lavado de procesos comerciales conocidos en la técnica, y/o que imita un uso final particular. La cantidad de capa de barrera sobre el sustrato se determina una vez más y se calcula como un porcentaje de la capa de barrera retenida para medir las propiedades de adherencia de la capa de barrera al sustrato. Sin embargo, se pueden utilizar otros métodos comparables para la determinación de la adherencia.

Formación de la Capa de Barrera

15 La composición de revestimiento se puede producir por simple mezcladura, mezcladura en estado fundido, amasado, o similar, dependiendo de la aplicación pretendida. La composición de revestimiento se prepara preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20°C hasta aproximadamente 300°C. La mezcladura puede preceder inmediatamente a la formación del artículo acabado o preforma, o puede preceder a la formación de un material de alimentación o mezcla patrón para su uso posterior en la producción de artículos de envasado acabados.

20 Cuando se producen capas de películas o artículos de múltiples capas, (co)extrusión, colada en disolvente, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estiramiento, orientación, termoconformación, revestimiento por extrusión, revestimiento y curado, estratificación, extrusión-estratificación, moldeo por soplado, moldeo por co-extrusión e inyección o combinaciones de los mismos siguen típicamente a la mezcladura.

25 La composición de revestimiento puede comprender aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 99% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente. Dentro de este intervalo, la composición de recubrimiento puede comprender mayor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40 en peso %, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 90% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente.

35 También dentro de este intervalo, la composición de revestimiento puede comprender menor que o igual a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente.

45 En una realización preferida, la composición de revestimiento se puede aplicar al sustrato por inmersión (revestimiento por inmersión), pulverización (revestimiento por pulverización), revestimiento con rodillo, revestimiento en cortina, revestimiento por varilla dosificadora, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por grabado, extrusión/co-extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y/o similares. En una realización preferida, la composición de revestimiento se aplica al sustrato después de la evaporación del disolvente, y/o calentamiento, y/o irradiación, y/o similares para fijar la composición de revestimiento al sustrato y/o inducir la reticulación para producir la capa de barrera.

Sustratos

55 En una realización, la composición de revestimiento se aplica a un sustrato que comprende una o más resinas poliméricas y/o sustratos inorgánicos. Resinas poliméricas preferidas incluyen resinas de poliolefina y/o resinas de poliéster. Los sustratos pueden incluir, por lo tanto, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad; copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-monóxido de carbono, poliestireno amorfo, poliestireno cristalino, resina de cloruro de vinilo, resina de poliamida, resina de poliactal, resina de policarbonato, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-1-buteno, caucho de propileno-1-buteno, caucho de estireno-butadieno, copolímero de bloques de estireno-butadieno, papel, papel recubierto de resina, poli(tereftalato de etileno) (PET), diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, poli(naftalato de etileno), diacetato de poliéster, poli(etileno-alcohol vinílico) ("EVOH"), poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) ("PVC"), poli(dicloruro de vinilideno) ("PVDC") y/o similares.

Sustratos inorgánicos preferidos pueden comprender vidrio de SiO₂, vidrio de TiO₂, diversas capas metálicas que comprenden metales del Grupo 1 al Grupo 16 y/o aleaciones de metales de los mismos, preferiblemente capas que comprenden aluminio y combinaciones de los mismos.

5 Sustratos adecuados incluyen artículos estratificados una sola capa o multicapa flexibles y/o rígidos. Las capas que comprenden la composición pueden estar en varias formas. Pueden estar en forma de películas de partida, incluidas películas "orientadas" o "contraíbles por calor", que en última instancia pueden ser procesadas para formar bolsas, o cubiertas. Las capas también pueden estar en forma de insertos laminares para ser colocados en una cavidad de
10 envasado. En artículos rígidos tales como recipientes para bebidas, bandejas o tazas termoconformadas, la capa puede estar dentro de las paredes del recipiente y, además, puede ser esponjada. Incluso aún más, la capa puede estar también en forma de un forro colocado con o en la tapa o cierre del recipiente. La capa puede incluso estar revestida o estratificada sobre uno cualquiera de los artículos mencionados anteriormente.

15 Los sustratos pueden estar tratados y/o no tratados en superficie. Tratamientos en superficie incluyen tratamiento a la llama, tratamiento corona, irradiación y/o desgaste físico.

En una realización, la capa de barrera está presente dentro de un artículo de manera que la capa de barrera está dispuesta entre al menos dos capas. Por ejemplo, la capa de barrera puede estar presente en-entre el sustrato y una
20 capa exterior, o entre una o más capas dispuestas sobre el sustrato. En una realización, la capa de barrera está presente en al menos dos capas del artículo.

Las capas adicionales también pueden incluir una o más capas que son permeables y/o impermeable a diversos gases, incluidos oxígeno y dióxido de carbono.

25 En una realización, el sustrato es un elemento en blanco que después de tener el revestimiento de barrera aplicado al mismo, es subsiguientemente moldeado por soplado para producir un artículo final. En otra realización, el sustrato es un artículo previamente moldeado por soplado.

30 **Propiedades de la Capa de Barrera**

La presente capa de barrera proporciona propiedades de barrera para evitar la efusión de dióxido de carbono y/u oxígeno a través de la misma. La mejora en las propiedades de barrera del CO₂ se puede medir en términos de un índice de reducción de CO₂, en donde la efusión de CO₂ a través de un sustrato revestido se expresa como un
35 porcentaje de la efusión de CO₂ a través de un sustrato sin revestir esencialmente idéntico en condiciones esencialmente idénticas. Por consiguiente, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de 1% representa una barrera en la que la velocidad de efusión de CO₂ es el 1% de un sustrato no revestido. Un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de más del 100% indica un sustrato que es más permeable al CO₂ que el sustrato no revestido. Del mismo modo, un revestimiento de barrera con un índice de
40 reducción de CO₂ de cero (0) representa un sustrato que es impermeable al CO₂ bajo las condiciones de ensayo. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ de menos del 100% en un sustrato particular bajo un conjunto particular de condiciones. Preferiblemente, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ menor que o igual a aproximadamente 95%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85%, preferiblemente menor que o
45 igual a aproximadamente 80%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30 %, preferiblemente menor que o
50 igual a aproximadamente 25%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2%,
60 preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en condiciones similares.

En otra realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ suficiente para proporcionar el mismo o mejor nivel de propiedades de barrera para un sustrato particular cuando el espesor del sustrato se reduce con relación a un sustrato comparativa sin la capa de barrera dispuesta sobre el mismo. En otras palabras, la
65

aplicación de la capa de barrera permite una reducción en el espesor del sustrato. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ suficiente para proporcionar una permeabilidad de CO₂ menor que o igual a un sustrato no revestido, en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 90% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 80% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 70% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 60% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 50% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 40% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 30% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 10% el espesor del sustrato no revestido.

En una realización, la presente capa de barrera tiene al menos uno de los índices de reducción de CO₂ descritos anteriormente mayor que o igual a aproximadamente 0% de humedad relativa (RH) a la temperatura ambiente (es decir, una temperatura entre aproximadamente 20 y 25°C), preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 75% de RH a la temperatura ambiente, prefiriéndose mayor que o igual a aproximadamente 90% de RH a la temperatura ambiente.

De igual manera, la mejora en las propiedades de barrera de O₂ se puede medir en términos de un índice de reducción de O₂, en donde la efusión de O₂ a través de un sustrato revestido se expresa como un porcentaje de la efusión de O₂ a través de un sustrato sin revestir, esencialmente idéntico, bajo condiciones esencialmente idénticas. Por consiguiente, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ de 1% representa una barrera en la que la velocidad de efusión de O₂ es 1% de un sustrato no revestido. Un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ mayor que 100% indica un sustrato que es más permeable a O₂ que el sustrato no revestido. De igual manera, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ de cero (0) representa un sustrato que es impermeable al O₂ bajo las condiciones de ensayo. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de O₂ menor que 100% en un sustrato particular bajo un conjunto particular de condiciones. Preferiblemente, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de O₂ menor que o igual a aproximadamente 95%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en condiciones similares.

En otra realización, la capa de barrera instantánea tiene un índice de reducción de O₂ suficiente para proporcionar el mismo o un mejor nivel de propiedades de barrera a un sustrato particular, cuando el espesor del sustrato se reduce con relación a un sustrato comparativo sin la capa de barrera dispuesta sobre el mismo. En otras palabras, la aplicación de la capa de barrera permite una reducción en el espesor del sustrato. En una realización, la capa de barrera instantánea tiene un índice de reducción de O₂ suficiente para proporcionar una permeabilidad al O₂ menor que o igual a un sustrato no revestido, en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 90% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 80% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 70% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 60% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 50% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 40% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 30% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 20% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 10% el espesor del sustrato sin revestir.

5 En una realización, la presente capa de barrera tiene al menos una de los índices de reducción de O₂ descritos anteriormente mayor que o igual a aproximadamente 0% de humedad relativa (RH) a la temperatura ambiente (es decir, una temperatura entre aproximadamente 20 y 25°C), preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 75% de RH a la temperatura ambiente, siendo más preferido mayor que o igual a aproximadamente 90% de RH a la temperatura ambiente.

Ejemplos

10 El ensayo se realizó para determinar la capacidad de disminuir la re-solubilidad de películas de PVOH-VAm (el copolímero de polivinilamina) en una disolución a base de agua.

Método:

15 Un polímero de PVOH-VAm se produjo de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF tal como se describe arriba. La disolución de PVOH-VAm a 5% de sólidos se puso en contacto con una diversidad de reactivos de reticulación. A continuación, la disolución se coló en forma de una película con un espesor de 100 µm. El agua se separó en una estufa a 30°C a lo largo de 24 horas. Luego se aplicó a las muestras de película secas una historia de calor tal como un tiempo de permanencia de 60 segundos bajo una estufa de IR, en donde la superficie de la película alcanzó aproximadamente 200°F (93,3°C) durante este tiempo.

Ensayo de la Película

25 En estos ensayos, el tiempo de disolución se utiliza para determinar la solubilidad de la película que comprende el polímero de PVOH-VAm producido de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito. El ensayo de tracción se utilizó para determinar cualquier fragilización de la película. El ensayo del color se utilizó para determinar la aceptabilidad del aspecto de la película.

30 El copolímero de PVOH VAm de la invención, utilizado para los ensayos, se seleccionó de las calidades M6 y L12 (Sekisui Specialty Chemicals America, LLC), y se produjo utilizando el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito a menos que se señale lo contrario. Además, se produjo un co-polímero comparativo mediante el Procedimiento Comparativo D y el Procedimiento Comparativo E tal como se comenta en esta memoria. Los copolímeros de la Invención y Comparativos utilizados en esta memoria tenían las siguientes características:

35

Calidad	Sólidos en la Reacción % en peso	4% de Viscosidad a 20°C (cps)	15% de Viscosidad a 20°C (cps)	Cenizas (% de Na ₂ O)	Amina % en moles
M6 de la Invención	52,04	13,37	35,58	0,89	5,0
L12 de la Invención	56,28	7,30	13,54	1,02	10,5
M6 Comparativo Procedimiento D	~ 52	~ 13	~ 35	~ 1	5,0
M6 Comparativo Procedimiento E	~ 52	~ 13	~ 35	~ 1	~ 5

Los reactivos de reticulación utilizados fueron:

- 40 Curesan 199 - Glioxal en bloques (BASF)
 Carbodilite – Carbodiimida
 SMA – Anhídrido Estireno-Maleico
 Borato - Ácido bórico (Lab Stock).

45 Los reactivos de reticulación se presentan como una relación de reactivo de reticulación a grupos funcionales de amina molar en el copolímero de PVOH-VAm.

- 50 0,001:1
 0,01:1
 0,1:1
 1:1

El copolímero de PVOH-VAm sin reactivo de reticulación se utilizó como un control estándar. Además, se utilizó una

mezcla 50/50 en peso de mezcla de PVOH L12 calidad C-325, junto con L12 en combinación con glioxal.

Proceso del Tiempo de Disolución de la Película

5 500 mL de agua se colocaron en un vaso de precipitados de vidrio;
 Ajustar la temperatura a 25°C;
 Ajustar el pH a 9;
 Establecer una velocidad de agitación controlada;
 Sumergir 1 muestra "x1" en agua (compatible); y
 10 Registrar el momento en el que se forma un agujero en la película para representar el tiempo de rotura; y
 Registrar como el Tiempo de Disolución el tiempo cuando el 95% de la película se disuelve. Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2.

15 Por consiguiente, Curesan 199 (glioxal de bloques) superó a todos los demás reactivos de reticulación insolubles, incluso después de 15 minutos en todas las concentraciones de reticulante por debajo de 10%. El control L-12 fue de 3,61 minutos. No hay ruptura de la película con la concentración de reticulante de 1% y una mejora por encima del 130% en la rotura de la película a una concentración de agente de reticulación de 0,1%. El control L-12 fue de 0,80 minutos. Otros agentes de reticulación mostraron sólo una pequeña mejora. Sin embargo, la mezcla 50/50 de L12 y C-325 no tuvo rotura ni disolución alguna a los 15 minutos (no mostrado).

20 Tal como muestran los datos, Curesan 199 (glioxal de bloques) con L12 PVOH-VAM tuvo el mayor impacto en la mejora del tiempo de disolución de la película. Niveles de adición de 1% y superiores (basado en los grupos funcionales amina del polímero) eran completamente insolubles. Otros agentes de reticulación sólo mostraron pequeñas mejoras en el tiempo de disolución y se necesitan mayores concentraciones de adición.

25 Ensayo del Color: Curesan 199 no mostró diferencia significativa alguna de color que control L12 con películas de un espesor 100 µm con 1% y niveles de adición bajos.

30 Ensayos Mecánicos: Curesan 199 tenía propiedades mecánicas similares a las de control L12 a niveles de adición de 1% e inferiores.

35 La mezcladura de PVOH con PVOH-VAm es una opción alternativa a la adición de un agente de reticulación. La adición de una calidad completamente hidrolizada de PVOH (ex. C325, C107) puede mejorar grandemente la solubilidad de PVOH-VAm.

El ensayo de disolución de la película se llevó a cabo utilizando copolímero de PVOH-VAm calidad M6, producido de acuerdo con el Procedimiento Mejorado de Copolímero de NVF. Se utilizó una película de 100 µm en esta memoria el patrón de comparación.

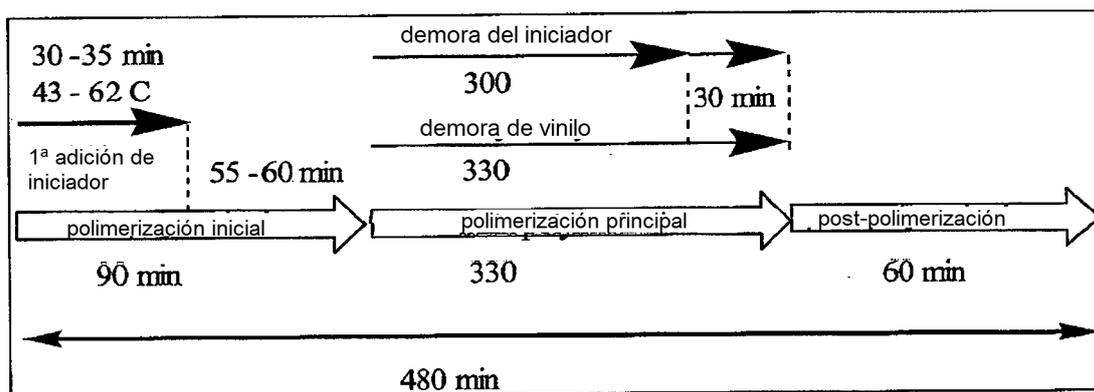
M6:C325 90:10	Mejora de más del 400% del tiempo de rotura en solubilidad (min)
M6:C325 75:25	Totalmente insoluble Mejora de más del 600%
M6:C325 50:50	Totalmente insoluble Mejora de más del 600%

40 A PVOH al 25% añadido la película es completamente insoluble. La simple adición de 10% de PVOH totalmente hidrolizado puede tener una mejora de 400% en la re-solubilidad de la película de PVOH-VAm.

Ensayo de las Propiedades de Barrera

45 Un copolímero de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina (PVOH-PVAm) de la invención se produjo utilizando el procedimiento para producir un copolímero de NVF descrito arriba (M6 de la invención). Se produjeron dos copolímeros comparativos de M6 PVOH-PVAm utilizando los Procedimientos Comparativos D y E. El Procedimiento Comparativo D es esencialmente el mismo que el Procedimiento Comparativo E, pero producido utilizando un equipo diferente.

50 En el Procedimiento Mejorado del Copolímero NVF de la Invención, el iniciador se alimenta durante 30 minutos, seguido de las alimentaciones con demora de iniciador y monómero durante un total de 180 minutos, seguido de otros 120 minutos de reacción después de haber finalizado las alimentaciones. El tiempo de reacción total en
 55 laboratorio es de 5 horas. Es importante destacar que el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito no detiene la alimentación de iniciador durante la fase inicial de polimerización.



Los Procedimientos Comparativos D y E se muestran arriba y en esta memoria se les alude como Procedimiento Comparativo D por simplicidad. En el Procedimiento Comparativo D, el iniciador se alimenta durante 30-35 minutos y luego se detiene durante 55-60 minutos y después se inician las alimentaciones de iniciador y monómero. La alimentación de iniciador se detiene después de 300 minutos y la alimentación de monómero se continúa durante otros 30 minutos (330 minutos). En este momento todas las alimentaciones se detienen y la reacción se calienta durante otros 60 minutos, lo que resulta en un tiempo de reacción total de 8 horas.

Películas de los copolímeros de PVOH-PVAm se produjeron y se sometieron a ensayo de barrera de O₂ por MOCON Inc., 7500 Boone Avenue. MN. Minneapolis. MN 55428 EE.UU. de acuerdo con parámetros de ensayo de barrera bien conocidos para un experto mínimo en la técnica. Los copolímeros de PVOH-PVAm se reticularon utilizando Polycup 172 (Hercules/Ashland) que es un aducto de epiclohidrina bien conocido en la técnica.

Método de Preparación de Películas para el Ensayo de Barrera al Oxígeno

Se calentó una disolución al 7% p/p del copolímero de PVOH-PVAm para asegurar una disolución completa, se enfrió a la temperatura ambiente y después se filtró a través de un tamiz de malla 140 para separar geles no se habían solubilizado.

El compuesto de reticulación Polycup 172 se añadió a continuación a las disoluciones filtradas bajo agitación suave. El compuesto de reticulación se añadió a razón de 2,5% y 5% p/p, basado en los cálculos relativos a la actividad del compuesto de reticulación y la composición del copolímero de PVOH PVAm.

Las disoluciones se centrifugaron a continuación durante 10' a 1200 rpm para eliminar las burbujas de aire atrapadas y luego se colaron en una película de PET de 3 milésimas de pulgada (76,2 μ) (el sustrato de ensayo) utilizando un aplicador de varilla en húmedo de 1,5 milésimas de pulgada (35,4 μ) de Gardco.

Las películas se secaron en una estufa de aire forzado durante 2 minutos a 121°C.

Las películas de PET revestidas se sometieron luego a ensayo en cuanto a la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR – siglas en inglés) de acuerdo con las normas de ensayo MOCON utilizando un Instrumento Oxtran 2/21 de MOCON de acuerdo con:

norma ASTM-F3985, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas oxígeno, en estado estacionario, a 23°C 0% de RH;

norma ASTM-F-1927, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas oxígeno, en estado estacionario, a una temperatura dada y el nivel de % de RH, a través de la película, láminas, estratificados, co-extrusiones, o papeles o tejidos recubiertos de plástico;

norma DIN 53380, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas a través de películas de plástico u otros materiales dependiendo de la temperatura y el gas de ensayo;

norma JIS-7126, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas de cualquier material de plástico en forma de película, lámina, estratificado, material co-extrudido o material recubierto de plástico flexible bajo una presión diferencial;

norma ISO CD 15105-2, utilizada para determinar la velocidad de transmisión de gas de cualquier material plástico en forma de película, lámina, estratificado, material co-extrudido o material recubierto de plástico flexible; y/o un proceso de ensayo estándar equivalente.

En una primera ronda de ensayos, las muestras se evaluaron para la OTR a 40°C y 50% de RH como sigue:

Ensayo MOCON de OTR (Tasa de Transmisión de Oxígeno)	OTR a 40°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Sustrato PET comparativo (sin revestimiento) 3 milésimas de pulgada (76,2 μ)	1,8900	2,67
Copolímero de la Invención Puro	0,0029	2,67
Celvol 310 Comparativo	0,0086	2,67
Oxibloc 1322 Comparativo	1,4424	2,67
AQ-4104 EVOH Comparativo	0,3395	2,67
Copolímero de la Invención + C-310 (50/50)	0,0029	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30) pH = 10,5	0,0038	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30) pH = 5,1	0,0086	2,67

En una segunda ronda de ensayos, el efecto de la humedad sobre la tasa de transmisión de oxígeno se determinó utilizando la película de copolímero de la Invención como sigue:

	OTR a 23°C 0% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 75% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 85% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Copolímero de la Invención Puro	0,0034	0,0055	0,0036	0,0063	2,67
Copolímero de la Invención + 0,5% de P172	0,0021	0,0014	0,0009	0,0069	2,67
Copolímero de la Invención + 1,5% de P172	0,0006	0,0003	0,0003	0,0066	2,67
AQ-4104 EVOH Comparativo	0,0241	0,0245	0,0263	0,0260	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30)	0,0029	0,0005	0,0029	0,0063	2,67

- 5 Límite de detección OTR Extremo inferior < 0,0003 cm³/645 cm²-día
 Concentración del gas de ensayo 100% de O₂
 Presión del gas de ensayo: 760 mm de Hg
 Gas portador 98% de N₂, 2% de H₂

- 10 Como muestran los datos, la presente capa de barrera puede comprender, además, un polímero adicional o copolímero (p. ej. de etileno-alcohol vinílico, EVOH) que proporciona un beneficio adicional frente a los componentes individuales solos.

- 15 En una tercera ronda de ensayos, se evaluó la OTR de polímeros de PVOH-PVAm producidos por diferentes procedimientos

s.

	OTR a 23°C 50% de RH [cm³/(645 cm² - día)]	OTR a 23°C 75% de RH [cm³/(645 cm² - día)]	OTR a 23°C 90% de RH [cm³/(645 cm² - día)]	Espesor de la película [micras]
Copolímero de la Invención M6 Puro	0,0016	0,0016	0,0014	2,67
Procedimiento Comparativo D de M6 Puro	0,0030	0,0178	0,0298	2,67
Procedimiento Comparativo E de M6 Puro	0,0034	0,0164	0,0253	2,67

5 Además, se evaluó a lo largo del tiempo la viscosidad de las disoluciones de PVOH-PVAm reticuladas con epíclorhidrina (Polycup 172).

Viscosidad según Brookfield, cps a 25°C	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Copolímero de la Invención M6 + 5% de P172	70	120	270	1100	Gelificada/susceptible de corte
Procedimiento Comparativo D de M6 + 5% de P172	70	100	160	360	Casi gelificada/muy espesa

10 Como demuestran los datos, el copolímero de la Invención producido de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF descrito anteriormente muestra una mejora acusada en la OTR con relación al sustrato sin tratar, y una mejora en las propiedades con relación a los materiales de los Procedimientos Comparativos D y E. Además, el copolímero de la Invención producido a través del "procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito" demuestra una mayor reactividad con agentes de reticulación en comparación con el Procedimiento D. Además de las propiedades de barrera, las películas de copolímero de la invención han mejorado en gran medida las propiedades de color. Para demostrar esto, se midió el color APHA de una disolución al 8% del copolímero
15 utilizando un colorímetro Colorquest de Hunter Lab. Los datos son los siguientes:

Análisis del Color APHA utilizando un equipo Colorquest de Hunter Lab – tamaño de la muestra 10 mm diluida hasta TS al 8%

Copolímero de la Invención M6 Puro	3,88	blanco transparente
Procedimiento Comparativo D de M6 Puro	128,52	muy amarillo
Procedimiento Comparativo E de M6 Puro	93,6	amarillo
* Cuanto más bajo sea el número - color menos amarillo		

20 Por consiguiente, el copolímero de la invención produce una película de "transparente como el agua" en esencia, mientras que las películas comparativas tienen un color amarillo inaceptable.

25 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a una capa de barrera, a un método de producir una capa de barrera y a artículos que comprenden una capa de barrera.

Numerosas referencias se dirigen a capas de barrera y/o envases que comprenden capas de barrera. Por ejemplo, la publicación de patente de EE.UU. N° 2006/0246241 se dirige en general a un material de envasado que comprende un componente de base polimérico y un componente de barrera que recubre y forra una superficie del componente de base, inhibiendo el componente de barrera la migración de gases, vapores y líquidos a través del componente de base. El componente de barrera comprende una capa polimérica que comprende al menos dos especies poliméricas diferentes que son polares y que son solubles en agua. Las diferentes especies tienen diferentes composiciones químicas y son complementarias en cuanto a que están unidas físicamente por complejación interpolímera para formar una red física interpenetrante. La descripción también proporciona un procedimiento para producir el material de envasado, que comprende revestir al menos una superficie del componente de base con el componente de barrera y provocar que las especies complementarias interactúen juntas físicamente por complejación interpolímera para formar una red interpenetrante física.

El documento WO2007/002322 se dirige generalmente a una composición de revestimiento para proporcionar sustratos con propiedades de barrera de oxígeno. El sustrato puede ser, por ejemplo, una película tal como una película de poliéster. La composición de revestimiento incluye un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un copolímero de alcohol vinílico y una vinilamina. El revestimiento de barrera formado a partir de la composición de revestimiento es típicamente menor que aproximadamente (1) micras de espesor y proporciona una transmisión de oxígeno reducida, incluso a humedades relativas relativamente altas. El documento US 5300566 se dirige a copolímeros de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina que contienen un bajo nivel de funcionalidad amina. El documento WO 03/054030 se dirige a capas de revestimiento que comprenden polímeros de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina.

Mientras que numerosas referencias están dirigidas a capas de barrera, a su producción y uso, capas de barrera empleadas como disoluciones solubles en agua que son eficaces contra la transmisión de dióxido de carbono y de oxígeno se han ignorado en gran medida.

Como se puede ver, existe una necesidad de capas de barrera que se empleen en forma de composiciones solubles en agua, que proporcionen propiedades de barrera de CO₂ y/u O₂ mejoradas, en particular, a sustratos rígidos.

30 SUMARIO DE LA INVENCION

En un aspecto de la presente invención, una capa de barrera comprende un copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) aplicado a un sustrato en forma de una composición soluble en agua, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma por copolimerización de: (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.

Lo anterior se ha esbozado más bien en líneas generales las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que pueda entenderse mejor la descripción detallada de la invención que sigue. Características y ventajas adicionales de la invención se describirán a continuación en esta memoria, que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

50 La siguiente descripción detallada es de los mejores modos actualmente contemplados de llevar a cabo la invención. La descripción no debe ser tomada en un sentido limitativo, sino que se hace meramente con el propósito de ilustrar los principios generales de la invención, ya que el alcance de la invención se define mejor por las reivindicaciones adjuntas.

55 En la siguiente descripción, se exponen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión completa de la presente invención. Sin embargo, resultará obvio para los expertos en la técnica que la presente invención puede ponerse en práctica sin tales detalles específicos. En otros casos, dispositivos bien conocidos se han mostrado en forma de diagrama de bloques, con el fin de no oscurecer la presente invención con detalles innecesarios. En su mayor parte, se han omitido los detalles innecesarios para obtener una comprensión completa de la presente invención, en la medida en que estos detalles están dentro de las habilidades de personas de experiencia ordinaria en la técnica relevante.

Los términos y expresiones utilizados en esta memoria incluyen un reactor, que se define como cualquier o cualesquiera recipientes en los que se produce una reacción química. Tal como se utiliza en esta memoria, el nuevo esquema de numeración para los Grupos del la Tabla Periódica se utilizan como en CHEMICAL AND

ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985). Polímero puede utilizarse para aludir a homopolímeros, copolímeros, interpolímeros y terpolímeros. Del mismo modo, un copolímero puede aludir a un polímero que comprende al menos dos monómeros, opcionalmente con otros monómeros.

5 Cuando se alude que un polímero comprende un monómero, el monómero está presente en el polímero en la forma polimerizada del monómero o en la forma de derivado del monómero. De igual manera, cuando los componentes de catalizador se describen como que comprenden formas estables neutrales de los componentes, se entiende bien por un experto en la técnica que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

10 Tal como se utiliza en esta memoria, las fórmulas estructurales se emplean como se entiende comúnmente en la técnica química; líneas ("-") se utilizan para representar asociaciones entre átomos, así como las frases "asociados con", "unidos a" y "unión" no se limitan a la representación de un determinado tipo de enlace químico, ya que estas líneas y frases pretenden representar un "enlace químico"; un "enlace químico", definido como una fuerza de atracción entre los átomos que es lo suficientemente fuerte para permitir que el agregado combinado funcione como una unidad, o "compuesto".

15 En términos generales, la presente invención proporciona, en general, una capa de barrera, un método de producir una capa de barrera y artículos que comprenden una capa de barrera.

20 **Composición de la Capa de Barrera**

La capa de barrera comprende un copolímero que comprende alcohol vinílico y una vinilamina, al que se puede aludir en esta memoria simplemente como el copolímero de polivinilamina y/o por la abreviatura PVAm, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma copolimerizando: (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrolizando de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.

35 El copolímero de polivinilamina comprende restos vinilamina y restos alcohol vinílico como un copolímero aleatorio.

El procedimiento para producir un copolímero soluble en agua adecuado para su uso en la presente solicitud puede comprender las etapas de:

40 a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;
b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor;

c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;

45 d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;

e) después del primer período de tiempo, alimentar de forma continua durante un segundo período de tiempo una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor en condiciones de polimerización hasta que hayan sido alimentadas al reactor la cantidad total de la n-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;

55 f) seguido de poner en contacto durante un tercer período de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, en donde el tercer periodo de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso y menor que o igual a aproximadamente 70% en peso; seguido de

60 g) saponificar el copolímero bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido de

65 h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero soluble en agua, y en donde la capa de barrera se forma aplicando el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) a un sustrato en forma de una composición soluble en

agua.

Propiedades del Copolímero de Polivinilamina

5 El copolímero de polivinilamina de la presente solicitud comprende residuos de vinilamina y alcohol vinílico. En una realización, el copolímero de polivinilamina comprende más de o igual a aproximadamente 0,5% en moles de vinilamina, y menos de o igual a aproximadamente 99% en moles de vinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente. Dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina comprende preferiblemente más que o igual a aproximadamente 1% en moles de vinilamina, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 2% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 3% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 4% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 5% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 6% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 7% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 8% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 9% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 10% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 15% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 20% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 25% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 30% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 35% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 40% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 45% en moles, preferiblemente más de o igual a aproximadamente 50% en moles de polivinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente.

También dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina comprende preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 90% en moles de vinilamina, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 80% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 70% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 60% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 50% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 30% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 25% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 20 % en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 15% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 10% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 9% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 8% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 7% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 6% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 5% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 4% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 3% en moles, preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 2% en moles de polivinilamina, basado en la cantidad total del copolímero de polivinilamina presente.

En una realización, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina puede ser mayor que o igual a aproximadamente 5.000 g/mol, y menor que o igual a aproximadamente 2.000.000 g/mol. Dentro de este intervalo, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina preferiblemente es mayor que aproximadamente 10.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 20.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 30.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 40.000, más preferiblemente mayor de aproximadamente 50.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 60.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 70.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 80.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 90.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 100.000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 150.000 g/mol.

También dentro de este intervalo, el peso molecular medio ponderal del copolímero de polivinilamina es preferiblemente menor que aproximadamente 1.500.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 1.000.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 500.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 100.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 90.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 80.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 70.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 60.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 50.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 40.000, más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000 g/mol.

55 En una realización, el copolímero de polivinilamina puede incluir un copolímero que tiene una distribución unimodal. En otra realización, el copolímero de polivinilamina puede incluir un copolímero que tiene una distribución bimodal o una distribución multimodal.

En una realización, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad, determinada como el peso molecular medio ponderal (M_w) dividido por el peso molecular medio numérico (M_n) de 1 a aproximadamente 200. Dentro del intervalo, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad mayor que o igual a aproximadamente 2, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 6, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 7, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 8, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente

9, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 35, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40.

5 También dentro de este intervalo, el copolímero de polivinilamina puede tener una polidispersidad menor que o igual a aproximadamente 45, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 9, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 8, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 7, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 6, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4.

El presente copolímero de polivinilamina tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel. Un análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel adecuado puede encontrarse en la Publicación de Waters Corporation N° WA10192 titulada "Waters Alliance System: Gradient Análisis of Polymer Blends" publicada por Waters Corporation, Milford, Ma. Disponible en: <http://www.waters.com/waters/library.h-tm?cid=511436&lid=1536540>

En una realización, el análisis cromatográfico de gradiente de elusión en permeación en gel incluye las siguientes etapas y condiciones:

25 Condiciones de HPLC:

10 minutos el tiempo de funcionamiento con un equilibrio post-operación de 5 minutos.
El disolvente comienza con 99% de agua / 1% de acetonitrilo (ACN) en el tiempo 0 minutos, y termina con 80% de ACN y 20% de 99% de agua / 1% de ACN en 10 minutos. La pendiente es uniforme con el tiempo.
Caudal: 1,0 ml/min
Columna: PLRP-S, 4000A, 8 Micras, 50 x 4,6 mm, temperatura a 40°C
Volumen de inyección: 20 microlitros
35 La muestra fluye en un detector evaporativo de dispersión de luz (ELS – siglas en inglés) después de pasar a través de la columna de HPLC.

Condiciones del ELS:

40 Flujo de gas de nitrógeno a 2,0 ml/min
Temperatura del nebulizador a 90°C
Temperatura de evaporación a 120°C

Datos

45 La adquisición de datos es a través del sistema de cromatografía Atlas.

Preparación de la muestra

50 La preparación de la muestra toma una disolución al 1-2 por ciento y se calienta a 85°C durante una hora mientras se agita, a continuación se enfría de nuevo hasta la temperatura ambiente (es decir, 25°C).

Se filtra a través de un filtro de 0,45 micras en un vial con tapón de goma.

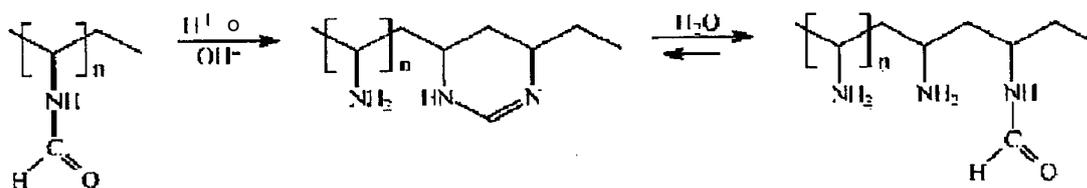
55 En una realización, el presente copolímero de polivinilamina tiene una distribución de peso molecular unimodal, tal como se evidencia por una disolución acuosa al 4% en peso que tiene una turbidez de menos de 100 unidades de turbidez (NTU – siglas en inglés) Para los fines de esta memoria, unidades de turbidez indican unidades nefelométricas de turbidez (NTU). La turbidez se mide usando un nefelómetro, cuyo uso se conoce comúnmente por una persona con una experiencia mínima en la técnica.

60 En una realización, la turbidez de una disolución al 4% en peso es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 95, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente

menor que o igual a aproximadamente 45, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, siendo todavía más preferido menor que o igual a aproximadamente 15 NTU.

El copolímero de polivinilamina está esencialmente libre de anillos de amidina. Esto indica una distribución aleatoria de la amida en el copolímero intermedio antes de la hidrólisis y, por lo tanto, un copolímero de polivinilamina al azar. El copolímero de amina está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero consistente con una absorción atómica de carbono de amidina.

El procedimiento mediante el cual los anillos de amidina se forman en el copolímero se representa de la siguiente manera:



en donde restos amida del copolímero reaccionan mediante reacción intramolecular para producir los anillos de amidina. La presencia de tales anillos puede determinarse por ^{13}C -RMN tal como se muestra en la Figura 3.

Por consiguiente, en una realización, la presencia de una absorción en el intervalo de 150 ppm puede indicar que un anillo de amidina está presente en un copolímero. En una realización, el presente copolímero está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero consistente con una absorción del átomo de carbono de amidina (p. ej. 150 ppm o equivalente). Para obtener más información, véase Witek, Ewa, Pazdro, Marcin y Bortel, Edgar (2007) **"Mechanism for Base Hydrolysis of Poly(N-vinylformamide)"**, Journal of Macromolecular Science, Parte A, 44:5, 503-507

DOI: 10.1080/10601320701235461 URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10601320701235461>

En una realización, el presente copolímero tiene menos color que un copolímero producido de acuerdo con la técnica anterior. Se piensa que esto es el resultado de un copolímero más al azar de la presente invención, en comparación con los copolímeros conocidos en la técnica. En una realización, una disolución al 4% del copolímero tiene un índice de color APHA menor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente menor que o igual a 5 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable.

El presente copolímero también tiene menos un olor que copolímeros de polivinilamina comparativos. Sin embargo, el olor es esencialmente imposible de cuantificar y, por lo tanto, en esta memoria se ofrece una declaración general de olor reducido en comparación con los copolímeros conocidos.

La capa de barrera comprende un copolímero soluble en agua formado por copolimerización de:

(a) 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y

(b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres polivinil-alquílicos C_1 - C_{10} , y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C_1 - C_{10} de las unidades de polimerización (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal tal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel; y/o

en donde una disolución acuosa al 4% del copolímero medida en una celda de 10 mm tiene un índice de color APHA menor que o igual a 10 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable; y/o

en donde el copolímero tiene una distribución de peso molecular unimodal tal como se evidencia por una disolución acuosa al 4% en peso que tiene una turbidez de menos de 100 NTU; y/o

en donde el copolímero está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero consistente con una absorción del átomo de carbono de amidina; y/o

en donde el copolímero se produce por un procedimiento que comprende las etapas de:

a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;

b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico C_1 - C_{10} en

el reactor;

c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;

5 d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos uno de éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;

10 e) después del primer período de tiempo, alimentar continuamente durante un segundo período de tiempo, una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor en condiciones de polimerización hasta que se haya alimentado al reactor la cantidad total de la N-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;

15 f) seguido de poner en contacto, durante un tercer período de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, en donde el tercer período de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a 20% en peso y menor que o igual a 70% en peso; seguido por g) saponificar el copolímero bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido por

20 h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero soluble en agua.

25

Otros Componentes del Revestimiento de Barrera

Además del copolímero de polivinilamina, el revestimiento de barrera de la presente solicitud puede incluir, además, otros componentes que modifican la solubilidad en agua y/o propiedades de barrera del revestimiento de barrera. En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir polímeros reticulados, implicando preferiblemente la reticulación al copolímero de polivinilamina. La reticulación de la capa de barrera puede formarse por reacciones químicas que se inician por calor, presión y/o radiación. En una realización, la reticulación se puede inducir mediante la exposición del material de la capa de barrera a una fuente de radiación, p. ej. exposición a un haz de electrones, radiación gamma y/o luz UV. En otra realización, la capa de barrera puede incluir uno o más reactivos de reticulación, lo cual resulta en una reacción química que forma reticulaciones que comprenden enlaces intermoleculares y/o intramoleculares con el copolímero de polivinilamina. La reticulación del copolímero de polivinilamina con el agente de reticulación se puede iniciar por la aplicación de un catalizador, un reactivo activador, calor, separación de disolvente, irradiación con energía electromagnética (p. ej., UV y radiación gamma) o cualquier combinación de los mismos.

40

La capa de barrera se aplica preferiblemente en forma de una disolución acuosa, pero la capa de barrera, una vez aplicada y/o curada a un sustrato, tiene preferiblemente una adherencia al sustrato que impide que la capa de barrera sea separada por cualquier procesamiento subsiguiente del artículo que está siendo revestido. Por consiguiente, después de haber sido aplicada y fijada al sustrato (p. ej. por reticulación, calentamiento, irradiación y/o similares), se reduce preferiblemente la solubilidad de la capa de barrera en subsiguientes etapas de procesamiento, típicamente de base acuosa.

45

Reactivos de reticulación adecuados incluyen monómeros multi-funcionales reactivos con la amina y/o el grupo funcional alcohol del copolímero de polivinilamina. Ejemplos incluyen monómeros multifuncionales que tienen al menos dos miembros seleccionados del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo aldehído, un grupo isocianato y/o un grupo alilo. Ejemplos de monómeros multifuncionales incluyen divinilbenceno, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, trimetilato de 1,2,4-trialilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, acrilato de cianoetilo, bis(4-acriloxi-poli(etoxi-fenil)propano, isocianurato de trialilo y otros compuestos similares.

50

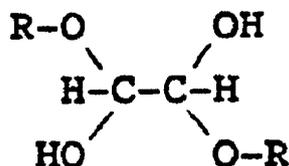
Otros agentes de reticulación adecuados incluyen complejos orgánicos de titanato, epíclorhidrina, diisocianato de hexametileno, glioxal, diacrilato de butanodiol, tereftaldehído y/o glutaraldehído. Además, el copolímero de polivinilamina se puede reticular con otros diversos compuestos orgánicos multi-funcionales tales como dialdehídos, poliepóxidos, di- o tri-acrilatos, di- o tri-isocianatos o dihaluros, o compuestos inorgánicos que contienen aniones multivalentes o cationes inorgánicos que son capaces de formar complejos con la polivinilamina. Ejemplos incluyen diacrilato de butanodiol, diisocianato hexano, diepóxidos, resina de hexametoximetil-melamina, N,N'-dihidroximetil-4,5-dihidroxietileno-urea, diacrilato de butanodiol, adipato de dimetilo, formiato de sodio y poli(etilenglicol)diglicidil-éteres.

60

65

Agentes de reticulación inorgánicos incluyen compuestos que contienen aniones multivalentes que incluyen titanatos, zirconatos, fosfatos, silicatos y/o cationes inorgánicos de los Grupos 4-13, preferiblemente Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} .

- 5 En una realización, el agente de reticulación es un agente de reticulación de carácter no ácido que comprende un compuesto glioxal modificado. Tales compuestos de glioxal modificados están representados por la fórmula general:



- 10 en que R representa grupos alquilo inferior $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. El peso molecular de este tipo de materiales está típicamente por debajo de 500. Compuestos de glioxal modificados preferidos son compuestos de polihidroxi.alquil-éter-acetal comercialmente disponibles de BASF bajo el nombre comercial CURESAN™. Compuestos CURESAN™ preferidos incluyen CURESAN™ 199, 200 y 300, que son aldehídos de bloques.

- 15 En una realización, los agentes de reticulación se seleccionan del grupo que consiste en monoaldehídos p. ej. formaldehído, acetaldehído y benzaldehído; dialdehídos, p. ej. glutaraldehído, glioxal y dialdehído succínico, trimetilol-melamina, urea-formaldehído, aldehídos de bloques, poliacroleína, ácido bórico y boratos, p. ej., boratos, borato de metilo, trifluoruro de boro, anhídrido bórico, piroboratos, peroxoboratos, boranos.

- 20 Otros agentes de reticulación potenciales incluyen carboxilatos de N-lactama, ácidos dicarboxílicos, p. ej. ácido maleico y ácido oxálico, di-isocianatos, sulfato de divinilo y/o compuestos inorgánicos tales como ácidos germánicos, germanatos, sales de titanio y ésteres, cromatos, vanadatos, sales cúpricas y otras sales de los Grupos 4-12.

- 25 Los agentes de reticulación pueden estar presentes en la capa de barrera a una concentración suficiente para reticular, al menos parcialmente, el copolímero de polivinilamina. En una realización, la capa de barrera está sólo parcialmente reticulada. En otra forma de realización, la capa de barrera está reticulada en esencia por completo.

- 30 El reactivo o los reactivos de reticulación pueden estar presentes en la capa de barrera entre aproximadamente 0,001% en peso y aproximadamente 50% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y el copolímero de polivinilamina presente. Dentro de este intervalo, la concentración del reactivo de reticulación en la capa de barrera es mayor que o igual a aproximadamente 0,005% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,01% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,015% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,02% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,03% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,05% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,06% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,07% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,08% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,09% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,3% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,6% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,8% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,9% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 7% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 8% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 9% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y de copolímero de polivinilamina presente.

- 35 40 45 50 55 También dentro de este intervalo, la concentración del reactivo de reticulación en la capa de barrera es menor que o igual a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 9% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 8% en peso, preferiblemente menor que o igual a

aproximadamente 7% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,09% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,08% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,07% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,06% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,04% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,03% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,02% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,015% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,005% en peso, basado en la cantidad total del reactivo de reticulación y el copolímero de polivinilamina presente.

Es importante mencionar que las propiedades mecánicas de la presente capa de barrera están relacionadas con la capacidad de controlar la reticulación que, a la vista de la composición de la presente capa de barrera, no afecta significativamente a la tracción, módulo y alargamiento. Esta propiedad inesperada de la presente capa de barrera se demuestra en los ejemplos que se acompañan.

En una realización, la presente capa de barrera comprende uno o más secuestrantes de oxígeno, que son productos químicos que reaccionan con el oxígeno (O_2) para reducir la concentración de oxígeno. Ejemplos incluyen iones sulfito (SO_3^{2-}), bisulfito (HSO_3^-) que se combinan con el oxígeno para formar sulfato (SO_4^{2-}) y un catalizador de níquel o cobalto. También se pueden utilizar diversos sistemas secuestrantes de oxígeno que incluyen diversos polímeros en combinación con componentes activos.

30 Otros Polímeros

Además del copolímero de polivinilamina, la presente capa de barrera puede incluir diversos homopolímeros y/o copolímeros que mejoran propiedades particulares del comportamiento de la capa de barrera. En una realización, la capa de barrera puede incluir copolímeros solubles en agua de N-vinil-piridina, sales de mono- di- o tri-alquil amonio etilénicamente insaturadas tales como cloruro de vinilbenceno-trimetilamonio, hidrocloreuro de acrilato de aminoetilo, acrilato de N-metilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminometil-N-acrilamida y N,N-dimetilaminoetil-N-acrilamida. Se prefieren polímeros que contengan una pluralidad de meros de aminoalquil-acrilamida sustituida con nitrógeno, preferiblemente en donde el sustituyente aminoalquilo es hidrófilo, p. ej. contiene menos de aproximadamente 8 carbonos.

En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir polímeros de poli(alcohol vinílico) de diversos niveles de hidrólisis. Copolímeros de poli(alcohol vinílico) adecuados tienen un nivel de hidrólisis preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 85% hasta aproximadamente 99,9%, siendo preferido un nivel de hidrólisis entre 86,0-89,0%, siendo aún más preferido 91,0-93,0%, siendo aún más preferido 92,0-94,0%, siendo aún más preferido 95,5-96,5%, siendo aún más preferido 92,5-95,5%, siendo aún más preferido 98,0-98,8%, siendo aún más preferido mayor que o igual a aproximadamente más de 99,3.

En una realización, el revestimiento de barrera puede incluir, además, copolímeros de alfa-olefina-alcohol vinílico, en donde la alfa-olefina tiene de 2 a 10 átomos de carbono; preferiblemente EVOH.

La viscosidad de una disolución al 4% del polímero de poli(alcohol vinílico) puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 cps a 20°C. En una realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 45-72 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 1600 a 2200, y un Mw de aproximadamente 146.000 a 186.000. En otra realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 5-6 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 350 a 650, y un Mw de aproximadamente 31.000 a 50.000. En otra realización, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 22-30 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 1000 a 1500, y un Mw de aproximadamente 85.000 a 124.000. En una realización preferida, el polímero de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad de aproximadamente 3-4 cps, un grado de polimerización de aproximadamente 150 a 300, y un Mw de aproximadamente 13.000 a 23.000.

En una realización, la capa de barrera puede incluir también polímeros solubles o dispersables acuosos tales como látex, poliuretano o poliéster, dispersiones de óxidos inorgánicos, disoluciones acuosas que contienen polímeros

tales como derivados de celulosa (p. ej., ésteres de celulosa), monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, caseína, y coloides permeables al agua, sintéticos, que incluyen poli(vinil-lactamas), polímeros de acrilamida, poli (alcohol vinílico) y sus derivados, poli(acetatos de vinilo) hidrolizados, polímeros de acrilatos y metacrilatos de alquilo y sulfoalquilo, poliamidas, polivinil-piridina, polímeros de ácido acrílico, copolímeros de anhídrido maleico, poli(óxido de alquileo), copolímeros de metacrilamida, polivinil-oxazolidinonas, copolímeros de ácido maleico, otros copolímeros de vinilamina, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acriloiloxialquil-sulfónico, copolímeros de vinil-imidazol, copolímeros de sulfuro de vinilo, y homopolímero o copolímeros que contienen ácido estirensulfónico.

En la composición también se pueden incluir aditivos adicionales para impartir propiedades deseadas para el artículo particular que está siendo fabricado. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan necesariamente a cargas, pigmentos, colorantes, antioxidantes, estabilizadores, coadyuvantes de elaboración, plastificantes, retardadores de fuego, agentes anti-niebla y secuestrantes. En una realización, la capa de barrera incluye nanoplaquetas.

La capa de barrera puede incluir hasta aproximadamente 99% en peso de materiales que no sean el copolímero de polivinilamina.

La presente capa de barrera puede tener un espesor de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1000 micrómetros. Dentro de este intervalo, el espesor de la capa de barrera es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3, preferiblemente mayor que o igual a alrededor de 3,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 4,5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 35, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 200, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 300, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 400, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 500, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 600, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 700 micrómetros, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 800, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 900 micrómetros. También dentro de este intervalo, el espesor de la capa de barrera es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 900, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 800, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 700, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 600, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 500, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 400, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 300 micrómetros, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 200, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 100, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60 micrómetros, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1,5, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1 micrómetro.

Composición de revestimiento

La capa de barrera se forma poniendo en contacto una composición de revestimiento que comprende los componentes y/o los precursores de los componentes de la capa de barrera con el sustrato. En una realización, la composición de revestimiento es preferiblemente una disolución, dispersión o suspensión acuosa que comprende el copolímero de polivinilamina. En otra realización, la composición de revestimiento es preferiblemente una disolución, dispersión o suspensión no acuosa que comprende el copolímero de polivinilamina. Además del copolímero de polivinilamina, la composición de revestimiento puede incluir el o los reactivos descritos en esta memoria, otros polímeros y aditivos. Además, la composición de revestimiento acuosa puede incluir uno más co-disolventes. Co-disolventes preferidos incluyen alcoholes de alquilo inferior (es decir, C₁-C₁₀), ésteres, éteres, cetonas y alcanos.

La viscosidad de la composición de revestimiento es preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 cps a 20°C. Dentro de este intervalo, la viscosidad es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente mayor que o igual a

aproximadamente 50, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70 cps a 20°C. También dentro de este intervalo, la viscosidad es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 190, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 180, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 170, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 160, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 150, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 140, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 130 cps a 20°C.

La composición de revestimiento puede tener un contenido total en sólidos de aproximadamente 1 a aproximadamente 90% en peso. Dentro de este intervalo, el contenido total en sólidos es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 2, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 5, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 10, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 15, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30%. También dentro de este intervalo, el contenido total en sólidos es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35% en peso.

La composición de revestimiento puede incluir, además, agentes tensioactivos, conservantes y/u otros coadyuvantes de elaboración para mejorar la aplicación y/o adherencia de la composición de revestimiento sobre un sustrato particular.

En una realización, la presente capa de barrera tiene propiedades de adherencia mejoradas frente a las capas de barrera conocidas en la técnica. En una realización, la adherencia de la presente capa de barrera a un sustrato particular es al menos 10% mayor que la adherencia de una capa de barrera comparativa cuando se determina en el "Ensayo de Adherencia de Lavado" tal como se describe en esta memoria. Preferiblemente, la adherencia de la presente capa de barrera a un sustrato particular es al menos 20% mayor, preferiblemente al menos 30% mayor, preferiblemente al menos 40% mayor, preferiblemente al menos 50% mayor, preferiblemente al menos 60% mayor, preferiblemente al menos 70% mayor, preferiblemente al menos 80% mayor, preferiblemente al menos 90% mayor, preferiblemente al menos 100% mayor, preferiblemente al menos 150% mayor, preferiblemente al menos 200% mayor, preferiblemente al menos 250% mayor, preferiblemente al menos 300% mayor, que la adherencia de una capa de barrera comparativa cuando se determina en el "Ensayo de Adherencia de Lavado."

En el Ensayo de Adherencia de Lavado, un sustrato de ensayo se recubre con una capa de barrera de una manera consistente con los procesos conocidos en la técnica, y/o que imita un uso final particular. La cantidad de una capa de barrera se determina en un sustrato revestido con la capa de barrera utilizando HPLC, FTIR, RMN y/o métodos químicos en húmedo. El sustrato revestido se lava a continuación con una disolución acuosa de lavado, p. ej. agua, consistente con etapas de lavado de procesos comerciales conocidos en la técnica, y/o que imita un uso final particular. La cantidad de capa de barrera sobre el sustrato se determina una vez más y se calcula como un porcentaje de la capa de barrera retenida para medir las propiedades de adherencia de la capa de barrera al sustrato. Sin embargo, se pueden utilizar otros métodos comparables para la determinación de la adherencia.

Formación de la Capa de Barrera

La composición de revestimiento se puede producir por simple mezcladura, mezcladura en estado fundido, amasado, o similar, dependiendo de la aplicación pretendida. La composición de revestimiento se prepara preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20°C hasta aproximadamente 300°C. La mezcladura puede preceder inmediatamente a la formación del artículo acabado o preforma, o puede preceder a la formación de un material de alimentación o mezcla patrón para su uso posterior en la producción de artículos de envasado acabados. Cuando se producen capas de películas o artículos de múltiples capas, (co)extrusión, colada en disolvente, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estiramiento, orientación, termoconformación, revestimiento por extrusión, revestimiento y curado, estratificación, extrusión-estratificación, moldeo por soplado, moldeo por co-extrusión e inyección o combinaciones de los mismos siguen típicamente a la mezcladura.

La composición de revestimiento puede comprender aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 99% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente. Dentro de este intervalo, la composición de recubrimiento puede comprender mayor que o igual a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 40 en peso %, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 90% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente.

- También dentro de este intervalo, la composición de revestimiento puede comprender menor que o igual a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10% en peso de copolímero de polivinilamina, basado en la cantidad total de la composición de revestimiento presente.
- En una realización preferida, la composición de revestimiento se puede aplicar al sustrato por inmersión (revestimiento por inmersión), pulverización (revestimiento por pulverización), revestimiento con rodillo, revestimiento en cortina, revestimiento por varilla dosificadora, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por grabado, extrusión/co-extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y/o similares. En una realización preferida, la composición de revestimiento se aplica al sustrato después de la evaporación del disolvente, y/o calentamiento, y/o irradiación, y/o similares para fijar la composición de revestimiento al sustrato y/o inducir la reticulación para producir la capa de barrera.

Sustratos

- En una realización, la composición de revestimiento se aplica a un sustrato que comprende una o más resinas poliméricas y/o sustratos inorgánicos. Resinas poliméricas preferidas incluyen resinas de poliolefina y/o resinas de poliéster. Los sustratos pueden incluir, por lo tanto, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad; copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-monóxido de carbono, poliestireno amorfo, poliestireno cristalino, resina de cloruro de vinilo, resina de poliamida, resina de poliactal, resina de policarbonato, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-1-buteno, caucho de propileno-1-buteno, caucho de estireno-butadieno, copolímero de bloques de estireno-butadieno, papel, papel recubierto de resina, poli(tereftalato de etileno) (PET), diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, poli(naftalato de etileno), diacetato de poliéster, poli(etileno-alcohol vinílico) ("EVOH"), poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) ("PVC"), poli(dicloruro de vinilideno) ("PVDC") y/o similares.

- Sustratos inorgánicos preferidos pueden comprender vidrio de SiO₂, vidrio de TiO₂, diversas capas metálicas que comprenden metales del Grupo 1 al Grupo 16 y/o aleaciones de metales de los mismos, preferiblemente capas que comprenden aluminio y combinaciones de los mismos.

- Sustratos adecuados incluyen artículos estratificados una sola capa o multicapa flexibles y/o rígidos. Las capas que comprenden la composición pueden estar en varias formas. Pueden estar en forma de películas de partida, incluidas películas "orientadas" o "contraíbles por calor", que en última instancia pueden ser procesadas para formar bolsas, o cubiertas. Las capas también pueden estar en forma de insertos laminares para ser colocados en una cavidad de envasado. En artículos rígidos tales como recipientes para bebidas, bandejas o tazas termoconformadas, la capa puede estar dentro de las paredes del recipiente y, además, puede ser esponjada. Incluso aún más, la capa puede estar también en forma de un forro colocado con o en la tapa o cierre del recipiente. La capa puede incluso estar revestida o estratificada sobre uno cualquiera de los artículos mencionados anteriormente.

- Los sustratos pueden estar tratados y/o no tratados en superficie. Tratamientos en superficie incluyen tratamiento a la llama, tratamiento corona, irradiación y/o desgaste físico.

- En una realización, la capa de barrera está presente dentro de un artículo de manera que la capa de barrera está dispuesta entre al menos dos capas. Por ejemplo, la capa de barrera puede estar presente en-entre el sustrato y una capa exterior, o entre una o más capas dispuestas sobre el sustrato. En una realización, la capa de barrera está presente en al menos dos capas del artículo.

- Las capas adicionales también pueden incluir una o más capas que son permeables y/o impermeable a diversos gases, incluidos oxígeno y dióxido de carbono.

- En una realización, el sustrato es un elemento en blanco que después de tener el revestimiento de barrera aplicado al mismo, es subsiguientemente moldeado por soplado para producir un artículo final. En otra realización, el sustrato es un artículo previamente moldeado por soplado.

Propiedades de la Capa de Barrera

- La presente capa de barrera proporciona propiedades de barrera para evitar la efusión de dióxido de carbono y/u oxígeno a través de la misma. La mejora en las propiedades de barrera del CO₂ se puede medir en términos de un índice de reducción de CO₂, en donde la efusión de CO₂ a través de un sustrato revestido se expresa como un porcentaje de la efusión de CO₂ a través de un sustrato sin revestir esencialmente idéntico en condiciones

esencialmente idénticas. Por consiguiente, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de 1% representa una barrera en la que la velocidad de efusión de CO₂ es el 1% de un sustrato no revestido. Un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de más del 100% indica un sustrato que es más permeable al CO₂ que el sustrato no revestido. Del mismo modo, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de CO₂ de cero (0) representa un sustrato que es impermeable al CO₂ bajo las condiciones de ensayo. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ de menos del 100% en un sustrato particular bajo un conjunto particular de condiciones. Preferiblemente, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ menor que o igual a aproximadamente 95%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 40%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en condiciones similares.

En otra realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ suficiente para proporcionar el mismo o mejor nivel de propiedades de barrera para un sustrato particular cuando el espesor del sustrato se reduce con relación a un sustrato comparativa sin la capa de barrera dispuesta sobre el mismo. En otras palabras, la aplicación de la capa de barrera permite una reducción en el espesor del sustrato. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de CO₂ suficiente para proporcionar una permeabilidad de CO₂ menor que o igual a un sustrato no revestido, en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 90% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 80% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 70% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 60% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 50% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 40% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 30% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 10% el espesor del sustrato no revestido.

En una realización, la presente capa de barrera tiene al menos uno de los índices de reducción de CO₂ descritos anteriormente mayor que o igual a aproximadamente 0% de humedad relativa (RH) a la temperatura ambiente (es decir, una temperatura entre aproximadamente 20 y 25°C), preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 75% de RH a la temperatura ambiente, prefiriéndose mayor que o igual a aproximadamente 90% de RH a la temperatura ambiente.

De igual manera, la mejora en las propiedades de barrera de O₂ se puede medir en términos de un índice de reducción de O₂, en donde la efusión de O₂ a través de un sustrato revestido se expresa como un porcentaje de la efusión de O₂ a través de un sustrato sin revestir, esencialmente idéntico, bajo condiciones esencialmente idénticas. Por consiguiente, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ de 1% representa una barrera en la que la velocidad de efusión de O₂ es 1% de un sustrato no revestido. Un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ mayor que 100% indica un sustrato que es más permeable a O₂ que el sustrato no revestido. De igual manera, un revestimiento de barrera con un índice de reducción de O₂ de cero (0) representa un sustrato que es impermeable al O₂ bajo las condiciones de ensayo. En una realización, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de O₂ menor que 100% en un sustrato particular bajo un conjunto particular de condiciones. Preferiblemente, la presente capa de barrera tiene un índice de reducción de O₂ menor que o igual a aproximadamente 95%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 90%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 85%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 80%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 75%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 70%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 65%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 60%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 55%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 50%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 45%, preferiblemente menor que o igual a

aproximadamente 40%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 35%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 30%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 25%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 20%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 15%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 10%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5%,
 5 preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,9%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,8%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,7%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,6%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,5%, preferiblemente
 10 menor que o igual a aproximadamente 0,4%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,3%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,05%, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,01% en condiciones similares.

15 En otra realización, la capa de barrera instantánea tiene un índice de reducción de O₂ suficiente para proporcionar el mismo o un mejor nivel de propiedades de barrera a un sustrato particular, cuando el espesor del sustrato se reduce con relación a un sustrato comparativo sin la capa de barrera dispuesta sobre el mismo. En otras palabras, la aplicación de la capa de barrera permite una reducción en el espesor del sustrato. En una realización, la capa de barrera instantánea tiene un índice de reducción de O₂ suficiente para proporcionar una permeabilidad al O₂ menor
 20 que o igual a un sustrato no revestido, en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 90% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 80% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 70% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 60% el espesor del sustrato no revestido, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 50% el espesor del
 25 sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 40% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 30% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 20% el espesor del sustrato sin revestir, preferiblemente en donde el sustrato revestido tiene un espesor que es 10% el espesor del sustrato sin revestir.

30 En una realización, la presente capa de barrera tiene al menos una de los índices de reducción de O₂ descritos anteriormente mayor que o igual a aproximadamente 0% de humedad relativa (RH) a la temperatura ambiente (es decir, una temperatura entre aproximadamente 20 y 25°C), preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 25% de RH a la temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 50% de RH a la
 35 temperatura ambiente, más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 75% de RH a la temperatura ambiente, siendo más preferido mayor que o igual a aproximadamente 90% de RH a la temperatura ambiente.

Ejemplos

40 El ensayo se realizó para determinar la capacidad de disminuir la re-solubilidad de películas de PVOH-VAm (el copolímero de polivinilamina) en una disolución a base de agua.

Método:

45 Un polímero de PVOH-VAm se produjo de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF tal como se describe arriba. La disolución de PVOH-VAm a 5% de sólidos se puso en contacto con una diversidad de reactivos de reticulación. A continuación, la disolución se coló en forma de una película con un espesor de 100 µm. El agua se separó en una estufa a 30°C a lo largo de 24 horas. Luego se aplicó a las muestras de película secas una historia de calor tal como un tiempo de permanencia de 60 segundos bajo una estufa de IR, en donde la
 50 superficie de la película alcanzó aproximadamente 200°F (93,3°C) durante este tiempo.

Ensayo de la Película

55 En estos ensayos, el tiempo de disolución se utiliza para determinar la solubilidad de la película que comprende el polímero de PVOH-VAm producido de acuerdo con el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito. El ensayo de tracción se utilizó para determinar cualquier fragilización de la película. El ensayo del color se utilizó para determinar la aceptabilidad del aspecto de la película.

60 El copolímero de PVOH VAm de la invención, utilizado para los ensayos, se seleccionó de las calidades M6 y L12 (Sekisui Specialty Chemicals America, LLC), y se produjo utilizando el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito a menos que se señale lo contrario. Además, se produjo un co-polímero comparativo mediante el Procedimiento Comparativo D y el Procedimiento Comparativo E tal como se comenta en esta memoria. Los copolímeros de la Invención y Comparativos utilizados en esta memoria tenían las siguientes características:

65

Calidad	Sólidos en la Reacción % en peso	4% de Viscosidad a 20°C (cps)	15% de Viscosidad a 20°C (cps)	Cenizas (% de Na ₂ O)	Amina % en moles
M6 de la Invención	52,04	13,37	35,58	0,89	5,0
L12 de la Invención	56,28	7,30	13,54	1,02	10,5
M6 Comparativo Procedimiento D	~ 52	~ 13	~ 35	~ 1	5,0
M6 Comparativo Procedimiento E	~ 52	~ 13	~ 35	~ 1	~ 5

Los reactivos de reticulación utilizados fueron:

- 5 Curesan 199 - Glioxal en bloques (BASF)
 Carbodilite – Carbodiimida
 SMA – Anhídrido Estireno-Maleico
 Borato - Ácido bórico (Lab Stock).

10 Los reactivos de reticulación se presentan como una relación de reactivo de reticulación a grupos funcionales de amina molar en el copolímero de PVOH-VAm.

- 15 0,001:1
 0,01:1
 0,1:1
 1:1

El copolímero de PVOH-VAm sin reactivo de reticulación se utilizó como un control estándar. Además, se utilizó una mezcla 50/50 en peso de mezcla de PVOH L12 calidad C-325, junto con L12 en combinación con glioxal.

20 Proceso del Tiempo de Disolución de la Película

- 500 mL de agua se colocaron en un vaso de precipitados de vidrio;
 Ajustar la temperatura a 25°C;
 Ajustar el pH a 9;
 25 Establecer una velocidad de agitación controlada;
 Sumergir 1 muestra "x1" en agua (compatible); y
 Registrar el momento en el que se forma un agujero en la película para representar el tiempo de rotura; y
 Registrar como el Tiempo de Disolución el tiempo cuando el 95% de la película se disuelve. Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2.

30 Por consiguiente, Curesan 199 (glioxal de bloques) superó a todos los demás reactivos de reticulación insolubles, incluso después de 15 minutos en todas las concentraciones de reticulante por debajo de 10%. El control L-12 fue de 3,61 minutos. No hay ruptura de la película con la concentración de reticulante de 1% y una mejora por encima del 130% en la rotura de la película a una concentración de agente de reticulación de 0,1%. El control L-12 fue de 0,80 minutos. Otros agentes de reticulación mostraron sólo una pequeña mejora. Sin embargo, la mezcla 50/50 de L12 y C-325 no tuvo rotura ni disolución alguna a los 15 minutos (no mostrado).

40 Tal como muestran los datos, Curesan 199 (glioxal de bloques) con L12 PVOH-VAm tuvo el mayor impacto en la mejora del tiempo de disolución de la película. Niveles de adición de 1% y superiores (basado en los grupos funcionales amina del polímero) eran completamente insolubles. Otros agentes de reticulación sólo mostraron pequeñas mejoras en el tiempo de disolución y se necesitan mayores concentraciones de adición.

45 Ensayo del Color: Curesan 199 no mostró diferencia significativa alguna de color que control L12 con películas de un espesor 100 µm con 1% y niveles de adición bajos.

Ensayos Mecánicos: Curesan 199 tenía propiedades mecánicas similares a las de control L12 a niveles de adición de 1% e inferiores.

50 La mezcladura de PVOH con PVOH-VAm es una opción alternativa a la adición de un agente de reticulación. La adición de una calidad completamente hidrolizada de PVOH (ex. C325, C107) puede mejorar grandemente la solubilidad de PVOH-VAm.

El ensayo de disolución de la película se llevó a cabo utilizando copolímero de PVOH-VAm calidad M6, producido de acuerdo con el Procedimiento Mejorado de Copolímero de NVF. Se utilizó una película de 100 µm en esta memoria el patrón de comparación.

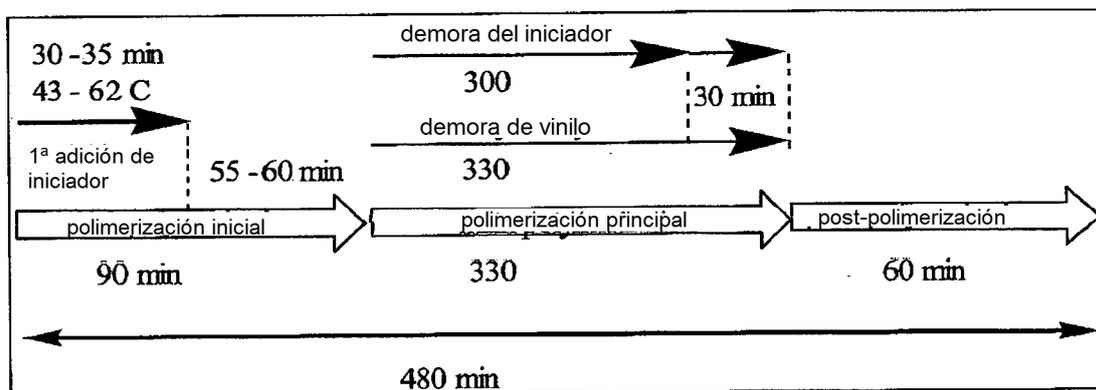
M6:C325 90:10	Mejora de más del 400% del tiempo de rotura en solubilidad (min)
M6:C325 75:25	Totalmente insoluble Mejora de más del 600%
M6:C325 50:50	Totalmente insoluble Mejora de más del 600%

5 A PVOH al 25% añadido la película es completamente insoluble. La simple adición de 10% de PVOH totalmente hidrolizado puede tener una mejora de 400% en la re-solubilidad de la película de PVOH-VAm.

10 Ensayo de las Propiedades de Barrera

Un copolímero de poli(alcohol vinílico)-polivinilamina (PVOH-PVAm) de la invención se produjo utilizando el procedimiento para producir un copolímero de NVF descrito arriba (M6 de la invención). Se produjeron dos copolímeros comparativos de M6 PVOH-PVAm utilizando los Procedimientos Comparativos D y E. El Procedimiento Comparativo D es esencialmente el mismo que el Procedimiento Comparativo E, pero producido utilizando un equipo diferente.

15 En el Procedimiento Mejorado del Copolímero NVF de la Invención, el iniciador se alimenta durante 30 minutos, seguido de las alimentaciones con demora de iniciador y monómero durante un total de 180 minutos, seguido de otros 120 minutos de reacción después de haber finalizado las alimentaciones. El tiempo de reacción total en laboratorio es de 5 horas. Es importante destacar que el procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito no detiene la alimentación de iniciador durante la fase inicial de polimerización.



25 Los Procedimientos Comparativos D y E se muestran arriba y en esta memoria se les alude como Procedimiento Comparativo D por simplicidad. En el Procedimiento Comparativo D, el iniciador se alimenta durante 30-35 minutos y luego se detiene durante 55-60 minutos y después se inician las alimentaciones de iniciador y monómero. La alimentación de iniciador se detiene después de 300 minutos y la alimentación de monómero se continúa durante otros 30 minutos (330 minutos). En este momento todas las alimentaciones se detienen y la reacción se calienta durante otros 60 minutos, lo que resulta en un tiempo de reacción total de 8 horas.

30 Películas de los copolímeros de PVOH-PVAm se produjeron y se sometieron a ensayo de barrera de O₂ por MOCON Inc., 7500 Boone Avenue. MN. Minneapolis. MN 55428 EE.UU. de acuerdo con parámetros de ensayo de barrera bien conocidos para un experto mínimo en la técnica. Los copolímeros de PVOH-PVAm se reticularon utilizando Polycup 172 (Hercules/Ashland) que es un aducto de epíclorhidrina bien conocido en la técnica.

35 Método de Preparación de Películas para el Ensayo de Barrera al Oxígeno

Se calentó una disolución al 7% p/p del copolímero de PVOH-PVAm para asegurar una disolución completa, se enfrió a la temperatura ambiente y después se filtró a través de un tamiz de malla 140 para separar geles no se habían solubilizado.

El compuesto de reticulación Polycup 172 se añadió a continuación a las disoluciones filtradas bajo agitación suave. El compuesto de reticulación se añadió a razón de 2,5% y 5% p/p, basado en los cálculos relativos a la actividad del compuesto de reticulación y la composición del copolímero de PVOH PVAm.

Las disoluciones se centrifugaron a continuación durante 10' a 1200 rpm para eliminar las burbujas de aire atrapadas y luego se colaron en una película de PET de 3 milésimas de pulgada (76,2 μ) (el sustrato de ensayo) utilizando un aplicador de varilla en húmedo de 1,5 milésimas de pulgada (35,4 μ) de Gardco.

5

Las películas se secaron en una estufa de aire forzado durante 2 minutos a 121°C.

Las películas de PET revestidas se sometieron luego a ensayo en cuanto a la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR – siglas en inglés) de acuerdo con las normas de ensayo MOCON utilizando un Instrumento Oxtran 2/21 de MOCON de acuerdo con:

10

norma ASTM-F3985, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas oxígeno, en estado estacionario, a 23°C 0% de RH;

15

norma ASTM-F-1927, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas oxígeno, en estado estacionario, a una temperatura dada y el nivel de % de RH, a través de la película, láminas, estratificados, co-extrusiones, o papeles o tejidos recubiertos de plástico;

norma DIN 53380, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas a través de películas de plástico u otros materiales dependiendo de la temperatura y el gas de ensayo;

20

norma JIS-7126, utilizada para determinar la tasa de transmisión de gas de cualquier material de plástico en forma de película, lámina, estratificado, material co-extrudido o material recubierto de plástico flexible bajo una presión diferencial;

norma ISO CD 15105-2, utilizada para determinar la velocidad de transmisión de gas de cualquier material plástico en forma de película, lámina, estratificado, material co-extrudido o material recubierto de plástico flexible; y/o un proceso de ensayo estándar equivalente.

25

En una primera ronda de ensayos, las muestras se evaluaron para la OTR a 40°C y 50% de RH como sigue:

Ensayo MOCON de OTR (Tasa de Transmisión de Oxígeno)	OTR a 40°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Sustrato PET comparativo (sin revestimiento) 3 milésimas de pulgada (76,2 μ)	1,8900	2,67
Copolímero de la Invención Puro	0,0029	2,67
Celvol 310 Comparativo	0,0086	2,67
Oxibloc 1322 Comparativo	1,4424	2,67
AQ-4104 EVOH Comparativo	0,3395	2,67
Copolímero de la Invención + C-310 (50/50)	0,0029	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30) pH = 10,5	0,0038	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30) pH = 5,1	0,0086	2,67

30

En una segunda ronda de ensayos, el efecto de la humedad sobre la tasa de transmisión de oxígeno se determinó utilizando la película de copolímero de la Invención como sigue:

	OTR a 23°C 0% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 75% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 85% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Copolímero de la Invención Puro	0,0034	0,0055	0,0036	0,0063	2,67
Copolímero de la Invención + 0,5% de P172	0,0021	0,0014	0,0009	0,0069	2,67
Copolímero de la Invención + 1,5% de P172	0,0006	0,0003	0,0003	0,0066	2,67
AQ-4104 EVOH Comparativo	0,0241	0,0245	0,0263	0,0260	2,67
Copolímero de la Invención + AQ-4104 (70/30)	0,0029	0,0005	0,0029	0,0063	2,67

Límite de detección OTR Extremo inferior < 0,0003 cm³/645 cm²-día

5 Concentración del gas de ensayo 100% de O₂

Presión del gas de ensayo: 760 mm de Hg

Gas portador 98% de N₂, 2% de H₂

10 Como muestran los datos, la presente capa de barrera puede comprender, además, un polímero adicional o copolímero (p. ej. de etileno-alcohol vinílico, EVOH) que proporciona un beneficio adicional frente a los componentes individuales solos.

15 En una tercera ronda de ensayos, se evaluó la OTR de polímeros de PVOH-PVAm producidos por diferentes procedimientos.

	OTR a 23°C 50% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 75% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	OTR a 23°C 90% de RH [cm ³ /(645 cm ² – día)]	Espesor de la película [micras]
Copolímero de la Invención M6 Puro	0,0016	0,0016	0,0014	2,67
Procedimiento Comparativo D de M6 Puro	0,0030	0,0178	0,0298	2,67
Procedimiento Comparativo E de M6 Puro	0,0034	0,0164	0,0253	2,67

Además, se evaluó a lo largo del tiempo la viscosidad de las disoluciones de PVOH-PVAm reticuladas con epíclorhidrina (Polycup 172).

Viscosidad según Brookfield, cps a 25°C	Día				
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Copolímero de la Invención M6 + 5% de P172	70	120	270	1100	Gelificada/susceptible de corte
Procedimiento Comparativo D de M6 + 5% de P172	70	100	160	360	Casi gelificada/muy espesa

20 Como demuestran los datos, el copolímero de la Invención producido de acuerdo con el procedimiento para producir

un copolímero de NVF descrito anteriormente muestra una mejora acusada en la OTR con relación al sustrato sin tratar, y una mejora en las propiedades con relación a los materiales de los Procedimientos Comparativos D y E. Además, el copolímero de la Invención producido a través del "procedimiento para producir un copolímero de NVF arriba descrito" demuestra una mayor reactividad con agentes de reticulación en comparación con el Procedimiento D. Además de las propiedades de barrera, las películas de copolímero de la invención han mejorado en gran medida las propiedades de color. Para demostrar esto, se midió el color APHA de una disolución al 8% del copolímero utilizando un colorímetro Colorquest de Hunter Lab. Los datos son los siguientes:

5

Análisis del Color APHA utilizando un equipo Colorquest de Hunter Lab – tamaño de la muestra 10 mm diluida hasta TS al 8%

10

Copolímero de la Invención M6 Puro	3,88	blanco transparente
Procedimiento Comparativo D de M6 Puro	128,52	muy amarillo
Procedimiento Comparativo E de M6 Puro	93,6	amarillo
* Cuanto más bajo sea el número - color menos amarillo		

Por consiguiente, el copolímero de la invención produce una película de "transparente como el agua" en esencia, mientras que las películas comparativas tienen un color amarillo inaceptable.

15

REIVINDICACIONES

1. Una capa de barrera que comprende un copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) aplicado a un sustrato en forma de una composición soluble en agua, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma por copolimerización de:
- 5 (a) de 99 a 1% en moles de N-vinilformamida y
 (b) de 1 a 99% en moles de uno o más ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀, y después hidrólisis de 30 a 100% en moles de los grupos formilo de las unidades copolimerizadas (a) para formar grupos amino, y de 30 a 100% en moles de los grupos éster alquílico C₁-C₁₀ de las unidades copolimerizadas (b) para formar grupos hidroxilo, en donde el copolímero tiene una distribución de composición unimodal como lo evidencia esencialmente un pico en un análisis cromatográfico de elución de gradiente de permeación en gel y en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) está esencialmente libre de anillos de amidina tal como se evidencia por la falta de una absorción en un espectro ¹³C-RMN del copolímero consistente con una absorción atómica del carbono de amidina.
- 15 2. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde una disolución acuosa al 4% del copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) medida en una celda de 10 mm tiene un índice de color APHA menor que o igual a 10 unidades APHA, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1209 o un método equiparable.
- 20 3. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde los ésteres vinil-alquílicos C₁-C₁₀ son acetato de vinilo, propionato de vinilo o una combinación de los mismos.
4. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) comprende de 0,5% en moles a 20% en moles de grupos funcionales amina.
- 25 5. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde una disolución acuosa al 4% del copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) a 20°C tiene una turbidez menor que 100 NTU.
6. La capa de barrera de la reivindicación 1, que comprende, además, al menos un polímero adicional, seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de N-vinil-piridina, sales de mono-, di- o tri-alquil amonio etilénicamente insaturadas, acrilato de N-metilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminometil-N-acrilamida, N,N-dimetilaminoetil-N-acrilamida, poli(alcohol vinílico), látex, poliuretano, poliésteres, poliamidas, polivinil-piridina, polímeros de ácido acrílico, copolímeros de anhídrido maleico, poli(óxido de alquileo), copolímeros de metacrilamida, polivinil-oxazolidinonas, copolímeros de ácido maleico, otros copolímeros de vinilamina, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrililoiloxialquil-sulfónico, copolímeros de vinil-imidazol, copolímeros de sulfuro de vinilo, homopolímero o copolímeros que contienen ácido estirensulfónico, copolímeros de alfa-olefina-alcohol vinílico, y combinaciones de los mismos.
- 35 7. La capa de barrera de la reivindicación 6, en donde la capa de barrera comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico.
- 40 8. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde la capa de barrera está presente dentro de un artículo de manear que la capa de barrera está dispuesta entre al menos dos capas.
- 45 9. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde la capa de barrera se aplica a un sustrato, en donde, además, el sustrato es un espacio del molde, el cual, después de haber aplicado el revestimiento de barrera al mismo, es moldeado subsiguientemente por soplado para producir un artículo final.
- 50 10. La capa de barrera de la reivindicación 1, en donde la capa de barrera se aplica a un sustrato que es un artículo moldeado por soplado.
11. Un procedimiento para fabricar una capa de barrera de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) aplicado a un sustrato en forma de una composición soluble en agua, en donde el copolímero de polivinilamina-poli(alcohol vinílico) se forma mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
- 55 a) cargar una primera porción de una cantidad total de N-vinilformamida en un reactor;
 b) cargar una primera porción de una cantidad total de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el reactor;
 c) alimentar continuamente una primera porción de una cantidad total de un catalizador de polimerización en los radicales libres a un primer caudal de catalizador en el reactor;
 60 d) poner en contacto la primera porción de N-vinilformamida, la primera porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀, en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres bajo condiciones de polimerización durante un primer periodo de tiempo;
 e) después del primer periodo de tiempo, alimentar de forma continua durante un segundo periodo de tiempo una segunda porción de la n-vinilformamida a un caudal de n-vinilformamida en el reactor al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción de al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en el
- 65

- 5 reactor a un caudal de éster, al tiempo que se alimenta simultáneamente una segunda porción del catalizador de polimerización en los radicales libres a un segundo caudal de catalizador en el reactor bajo condiciones de polimerización hasta que hayan sido alimentadas al reactor la cantidad total de la N-vinilformamida, la cantidad total del éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ y la cantidad total del catalizador de polimerización en los radicales libres;
- 10 f) seguido de poner en contacto durante un tercer período de tiempo, la n-vinilformamida y el al menos un éster vinil-alquílico C₁-C₁₀ en presencia del catalizador de polimerización en los radicales libres en el reactor bajo condiciones de polimerización para producir un copolímero intermedio que comprende polivinilformamida y uno o más ésteres polivinil-alquílicos C₁-C₁₀, en donde el tercer período de tiempo expira cuando el contenido en sólidos del copolímero intermedio en el reactor es mayor que o igual a aproximadamente 20% en peso y menor que o igual a aproximadamente 70% en peso;
- 15 g) saponificar el copolímero intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir un copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio; seguido de
- h) hidrolizar el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) intermedio bajo condiciones ácidas o básicas para producir el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) soluble en agua y en el que la capa de barrera se forma aplicando el copolímero de polivinilamida-poli(alcohol vinílico) a un sustrato en forma de una composición soluble en agua.
- 20 12. Un artículo, que comprende la capa de barrera de la reivindicación 1.
13. Un artículo rígido, que comprende la capa de barrera de la reivindicación 1.
14. Un artículo flexible, que comprende la capa de barrera de la reivindicación 1.
- 25 15. El artículo de la reivindicación 12, que tiene un índice de reducción de oxígeno menor que o igual a 1%, en donde el índice de reducción de oxígeno es una medida de la efusión de oxígeno a través del artículo, expresado como un porcentaje de la efusión de oxígeno que efunde a través de un sustrato sin revestir, esencialmente idéntico, bajo condiciones esencialmente idénticas.

30

Figura 1

Estudio de disolución de PVOH-VAm, Tiempos de rotura de la película de 100 um, inmersión en agua a 25°C, -9pH

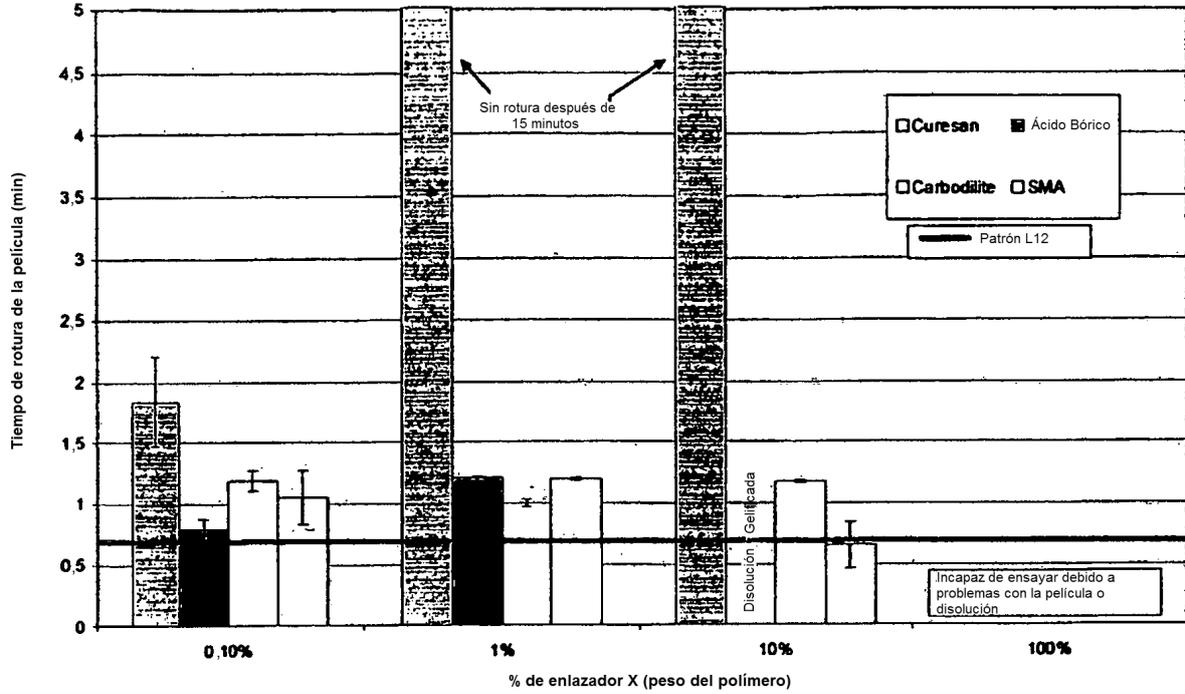


Figura 2

Estudio de Disolución de PVOH-VAm
 Tiempos de Disolución de la película de 100 um, inmersión en agua a 25°C, ~9pH

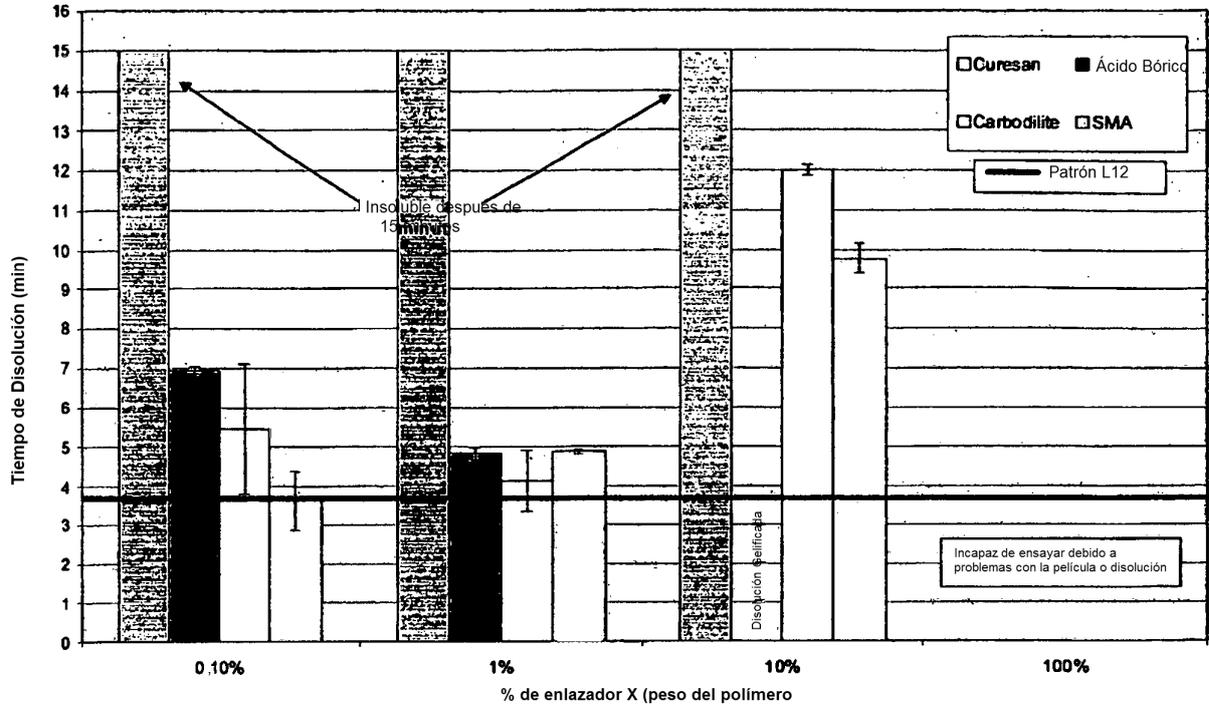


Figura 3

