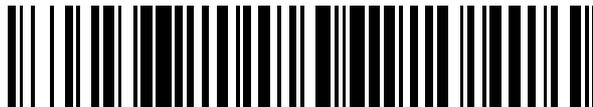


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 798**

51 Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2013 E 13183605 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2706082**

54 Título: **Sistema de neutralización de oxígeno en una matriz de poliolefina**

30 Prioridad:

10.09.2012 US 201213608603

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

15.01.2015

73 Titular/es:

**KRAFT FOODS GROUP BRANDS LLC (100.0%)
Three Lakes Drive
Northfield, IL 60093, US**

72 Inventor/es:

**LIANG, YING (LORA);
AGARWAL, SURENDRA y
GREENFIELD, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 526 798 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

Sistema de neutralización de oxígeno en una matriz de poliolefina

Campo

Polímeros de barrera de oxígeno y, en particular, poliolefinas con sistemas de neutralización de oxígeno activo.

5 Antecedentes

La limitación de la exposición a oxígeno de los materiales sensibles a oxígeno puede contribuir a mejorar el período de caducidad de muchos productos, tales como alimentos, bebidas, y productos farmacéuticos por sugerir algunos. Polipropileno (PP) y polietileno (PE) son polímeros de consumo usados para películas y otros envases plásticos. Estos polímeros tienden a tener buenas propiedades de barrera frente a la humedad, pero son bastante permeables a oxígeno. Con el fin de conferir características de barrera frente a oxígeno para el envasado usando dichos polímeros de consumo, con frecuencia se incluye un material de barrera o capa como parte del envasado. Por ejemplo, se puede combinar alcohol etilén vinílico (EVOH), nailon, películas metálicas y otras capas de barrera frente a oxígeno con PP o PE en forma de capa separada para formar una película o envase de multi-capa. En la estructura de película de envasado, no obstante, el uso de dichas capas de barrera adicionales para bloquear el paso de oxígeno tiende a dar como resultado una película de multi-capa relativamente gruesa. En muchos casos, por ejemplo, para conferir características de barrera frente a oxígeno a una película de polipropileno o polietileno, se adhiere una capa de EVOH o nailon al polipropileno o polietileno en un laminado de cinco capas usando capas de unión adhesivas para fijar el EVOH o nailon al polipropileno o polietileno. Un laminado de película anterior ejemplar incluye las siguientes capas (por orden):

20 PP/unión/EVOH/unión/capas de PP; o PE/unión/EVOH/unión/capas de PE. Dichos laminados gruesos pueden ser aplicaciones de envasado de límite, y pueden limitar la capacidad de reciclaje de las películas debido a los componentes de EVOH o nailon. Se considera que dichos materiales de barrera frente a oxígeno son productos pasivos ya que están configurados para bloquear el paso de oxígeno a través de una película u otro material de envasado.

25 Otros intentos para limitar la exposición a oxígeno de los materiales sensibles a oxígeno usa materiales de neutralización de oxígeno. Los materiales de neutralización de oxígeno forman una barrera activa ya que el neutralizador de oxígeno no necesariamente bloquea el paso de oxígeno, sino que está configurado para reaccionar con el mismo y se une al oxígeno a medida que éste permea la película o el envase. Resulta común el uso de un sistema de neutralización de oxígeno de catalizador de metal-poliámidas en poliésteres para lograr una barrera frente a oxígeno. Una poliámidas común (monómeros de grupos amida en el polímero) es poli(m-xileno adipamida), que se conoce comercialmente como MXD6. No obstante, aunque los neutralizadores de oxígeno basados en poliámidas funcionan bien en poliéster (tal como PET), tienden a no ser compatibles o miscibles en muchos otros polímeros usados para el envasado. Por ejemplo, MXD6 tiende a no ser compatible o miscible en poliolefinas como polipropileno y polietileno. Otros materiales de neutralización de oxígeno conocidos también tienden a ser compartibles o miscibles con materiales de poliolefina. Los materiales incompatibles pueden formar mezclas de fase múltiple o no uniformes. Se piensa que las dispersiones no uniformes de materiales de neutralización de oxígeno en el polímero tienden a limitar la capacidad de neutralización de oxígeno de las sustancias químicas existentes cuando se combinan con materiales de poliolefina.

40 Con frecuencia, las películas de neutralización de oxígeno incluyen un catalizador, y en algunos casos, un co-catalizador en combinación con un sustrato oxidable. Además de la incapacidad de los materiales de neutralización de oxígeno anteriores con polímeros de poliolefina, puede ocurrir que el catalizador y los co-catalizadores usados con las sustancias químicas de neutralizador de oxígeno no sean suficientemente robustos para ser incorporados a la película de poliolefina de mono-capa usando un procesamiento convencional de moldeo por extrusión de película. Con frecuencia, puede ocurrir que la composición de neutralización de oxígeno no soporte las condiciones severas térmicas y de procesamiento de un proceso de extrusión de película o un proceso de moldeo. Muchos componentes apropiados para un sistema de neutralización de oxígeno, incluso si son compatibles con los polímeros deseados de formación de película, pueden descomponerse o degradarse a la temperatura que se usa normalmente para formar estos polímeros con objeto de dar lugar a películas o estructura moldeadas. Los materiales descompuestos o degradados no tienden a funcionar de manera eficaz como catalizador o co-catalizador.

50 **Sumario**

Los sistemas de neutralización de oxígeno o de barrera frente a oxígeno activo se divulgan para las composiciones de poliolefina. En un aspecto, se proporciona una barrera frente a oxígeno activo que utiliza compuestos de neutralización de oxígeno dispersados en un sistema de polímero, tal como una matriz de poliolefina. En otro aspecto, también se proporciona la incorporación de dichas sustancias químicas en el interior de una matriz polimérica de película de envasado, tal como películas de capa sencilla o de capas múltiples. Por ejemplo, se pueden dispersar de forma homogénea los componentes de los sistemas de neutralización de oxígeno en polietileno o polipropileno de capa sencilla o de capas múltiples y son suficientemente robustos para soportar la exposición térmica de un proceso de extrusión de película y conservar niveles elevados de actividad de neutralización de

oxígeno en la matriz polimérica formada.

Por medio de un enfoque, se proporciona una composición de poliolefina de neutralización de oxígeno. La composición incluye una matriz polimérica continua no polar que incluye una poliolefina. Los dominios de neutralización de oxígeno se dispersan en una matriz polimérica continua no polar. Los dominios de neutralización de oxígeno incluyen un polímero oxidable, un catalizador de metal de transición o una de sus sales, y un promotor catalítico eficaz para neutralizar el oxígeno que pasa a través de la matriz polimérica no polar continua. En este enfoque, los dominios de neutralización de oxígeno forman una región polar discreta dentro de la matriz polimérica no polar continua. La composición también incluye un agente de compatibilización polimérico en la matriz polimérica no polar continua. El agente de compatibilización polimérico tiene un resto polar y un resto no polar y se proporciona en cantidades eficaces para dispersar de manera uniforme los dominios de neutralización de oxígeno polares en la matriz polimérica no polar continua. En algunas formas de las composiciones de la presente memoria, se puede exhibir una disminución de 450 a 6800 veces de la transmisión de oxígeno a través de la película de poliolefina con respecto a una película de poliolefina de mono-capa pura.

En otro enfoque, se proporciona un método para retener actividades elevadas de los compuestos de neutralización de oxígeno tras la exposición a condiciones de procesamiento térmicas de un proceso de extrusión o moldeo. El método incluye en primer lugar mezclar un polímero de neutralización de oxígeno, un catalizador o una de sus sales, un mediador catalítico, un agente de compatibilización polimérico que tiene un resto polar y un resto no polar para formar uno de sus lotes maestro. A continuación, se añade el lote maestro mezclado a una composición polimérica no polar que incluye una poliolefina. Posteriormente, se somete el material de poliolefina mezclado a extrusión o moldeo para formar una composición de poliolefina de neutralización de oxígeno. La composición formada tiene regiones polares discretas del polímero de neutralización de oxígeno, catalizador o una de sus sales, y un mediador catalítico formado con una matriz polimérica continua no polar que incluye la poliolefina y el agente de compatibilización polimérico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de una matriz de poliolefina con dominios dispersados de neutralización de oxígeno;

La Figura 2 es un gráfico de neutralización de oxígeno;

La Figura 3 incluye imágenes SEM; y

La Figura 4 incluyen imágenes SEM.

Descripción detallada

La presente divulgación proporciona sistemas de barrera frente a oxígeno que incorporan componentes oxidables de manera uniforme en una composición de poliolefina para conferir características de barrera frente a oxígeno a los polímeros de poliolefina y a las composiciones poliméricas no polares incluyendo las poliolefinas que eran altamente permeables a oxígeno con anterioridad. Las composiciones de la presente memoria con el sistema activo de barrera frente a oxígeno pueden conformarse posteriormente para dar lugar a un producto deseado, tal como películas de mono-capa, envases, y otros sustratos que requieren propiedades de barrera frente a oxígeno. Los sistemas activos de barrera frente a oxígeno de la presente divulgación, en lugar de bloquear el paso de oxígeno, utilizan una reacción química que neutraliza o se une con oxígeno para unirse al oxígeno que pretende pasar a través de la composición de poliolefina. Las composiciones de la presente memoria pueden proporcionar una disminución de aproximadamente 450 a 6800 veces la transmisión de oxígeno a través de una película de poliolefina en comparación con un material de poliolefina puro.

En un aspecto, los materiales de neutralización de oxígeno son compatibles con, y se dispersan de manera uniforme en, una poliolefina o composición de poliolefina de manera que proporcionan niveles elevados de neutralización de oxígeno debido, en parte, a la selección de cantidades eficaces de un agente de compatibilización polimérico o agente mezclado con la poliolefina. En otro aspecto, los materiales de neutralización de oxígeno de la presente divulgación están configurados y/o se procesan de manera que soporten las condiciones térmicas severas de un proceso de moldeo o de extrusión de película de poliolefina y todavía conserven niveles elevados de actividad de neutralización de oxígeno tras experimentar temperaturas de procesamiento elevadas. Es decir, se mantienen los materiales de neutralización de oxígeno y no se degradan tras experimentar las temperaturas elevadas de un proceso de extrusión de película u otro proceso polimérico. Los sistemas de neutralización de oxígeno de la presente memoria son ventajosos ya que permiten la formación de materiales de poliolefina de consumo, tales como polipropileno o polietileno (que son altamente permeables frente a oxígeno), para dar lugar a una película de mono-capa u otra estructura y exhiben capacidades de neutralización de oxígeno para proporcionar una película o envase con elevadas propiedades de barrera frente a oxígeno.

En el primer aspecto, la presente divulgación proporciona una composición de poliolefina que tiene capacidades de neutralización de oxígeno. Por medio de un enfoque, la composición de poliolefina incluye una matriz polimérica continua no polar, una composición, o una base que incluyen una poliolefina con dominios pequeños y uniformemente dispersados de neutralización de oxígeno dispersados en la misma. La matriz polimérica no polar

continua puede ser una matriz de poliolefina no polar continua que proporciona un polímero de base en la composición. La matriz polimérica continua o composición puede ser una mezcla de polímeros (incluyendo polímeros polares y no polares) con tal de que sea predominantemente no polar. El polímero de base o poliolefina puede ser o incluir cualquier poliolefina con un elevado grado de permeabilidad frente a oxígeno (sin los neutralizadores), tal como polipropileno, polietileno, sus copolímeros y similares. Los dominios dispersados incluyen los materiales de neutralización de oxígeno (por ejemplo, un sustrato oxidable o polímero, un catalizador y cualquier promotor(es) catalítico(s)) con dominios o regiones discretas rodeadas por la matriz polimérica continua no polar. En general, los materiales de neutralización de oxígeno son de naturaleza polar; de este modo, la matriz polimérica también puede incluir cantidades eficaces de un agente de compatibilización polimérico o agente configurado para, en cantidades eficaces, dispersar de manera uniforme los materiales de neutralización de oxígeno polares en forma de regiones o dominios discretos relativamente pequeños en la matriz polimérica continua no polar.

En general, las sustancias químicas de neutralización de oxígeno tienden a ser materiales altamente polares, que contribuyen a explicar por qué son fácilmente compatibles con los materiales de poliéster anteriores (tal como PET) que también son materiales polares. Es decir, los materiales polares tienden a ser compatibles con otros materiales polares. Las composiciones de poliolefina usadas en la presente divulgación, por otra parte, incluyen una matriz no polar o un polímero de base que, debido a su naturaleza no polar, generalmente es incompatible con los compuestos de neutralización de oxígeno polares. El agente o agente de compatibilización polimérico descubierto usado en algunos enfoques de las composiciones de poliolefina de la presente memoria es eficaz para dar lugar a materiales polares de neutralización de oxígeno compatibles con los materiales de poliolefina no polares y la matriz polimérica no polar continua.

Se piensa que el oxígeno se neutraliza tras el contacto de uno de los dominios de neutralización de oxígeno a medida que el oxígeno pasa a través del material de poliolefina permeable. El agente o agente de compatibilización polimérico está configurado para, en una cantidad eficaz, formar un número grande de regiones o dominios uniformemente dispersados y muy pequeños de las sustancias químicas de neutralización de oxígeno en la matriz polimérica no polar continua con el fin de lograr un nivel elevado de neutralización de oxígeno. La selección y las cantidades de agente de compatibilización identificado en la presente memoria tienen como resultado una composición de poliolefina con un elevado porcentaje de dominios de neutralización de oxígeno pequeños o regiones discretas dispersadas por toda la composición de poliolefina. La presente composición aumenta la tendencia de paso de oxígeno a través del polímero para entrar en contacto con uno de los dominios donde tiene lugar la neutralización por medio de una reacción química. Si no existen suficientes dominios, si los dominios no son suficientemente pequeños, o si los dominios no están uniformemente dispersados dentro de la composición de poliolefina, entonces se piensa que el oxígeno puede pasar simplemente a través de la poliolefina sin experimentar neutralización debido a que las moléculas de oxígeno tendrían menos oportunidad de entrar en contacto con un dominio de neutralización de oxígeno.

Volviendo a aspectos más específicos, la matriz polimérica no polar continua incluye, por medio de un enfoque, una base de poliolefina como polímero continuo. Los materiales de poliolefina tienden a ser no polares y altamente permeables frente a oxígeno. Por ejemplo, la matriz polimérica no polar continua o la base de poliolefina que forma la matriz (es decir, la poliolefina pura sin los materiales de neutralización de oxígeno) pueden tener una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) mayor que aproximadamente 900 cc de oxígeno por m² de material al día a aproximadamente 72 °F y aproximadamente 50 por ciento de humedad relativa (por medio de algunos enfoques, más que aproximadamente 2000 cc/m²-día y en otros enfoques de aproximadamente 900 a aproximadamente 2000 cc/m²-día o más). En algunos enfoques, la matriz polimérica no polar continua se puede formar completamente por medio de una fase de poliolefina continua.

Por medio de un enfoque, la poliolefina presente o usada como matriz polimérica no polar continua puede ser cualquier polímero apto para fluir en masa fundida, tal como cualquier poliolefina susceptible de conformación para dar lugar a una película, y es altamente permeable frente a oxígeno. Por medio de un enfoque, la poliolefina puede ser polipropileno o polietileno y similares, o varios co-polímeros de polipropileno y/o polietileno. Por medio de un enfoque, la composición de poliolefina de neutralización de oxígeno incluye de aproximadamente 20 a aproximadamente 95 por ciento en peso de una poliolefina (en otros enfoques, de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 por ciento en peso, y en otros enfoques, de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 por ciento en peso) como polímero de base que forma la matriz polimérica no polar continua. En otros enfoques, la composición puede incluir de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento de una poliolefina, y en algunos casos, de aproximadamente 70 a aproximadamente 95 por ciento de una poliolefina. En otros enfoques, los porcentajes anteriores pueden hacer referencia a una mezcla de polímeros o co-polímeros que forman la composición continua. En tal caso, la mezcla polimérica puede incluir varios polímeros polares y/o no polares con tal de que la mezcla sea de naturaleza predominantemente no polar. Por ejemplo, la composición polimérica continua puede ser de aproximadamente 75 a aproximadamente 100 por ciento de polímero no polar con cantidades menores de polímeros polares o co-polímeros mezclados o de otro modo combinados con los mismos. Por ejemplo, la composición polimérica no polar continua (en algunos enfoques) puede incluir cantidades menores (tales como menos de aproximadamente 25 por ciento, en algunos enfoques, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 por ciento, y en otros enfoques, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 por ciento) de co-polímeros tales como acetato de etilen vinilo (EVA), ácido etilen acrílico (EAA) y etileno-metacrilato de metilo (EMMA) así como también otros polímeros polares formadores de película. La matriz polimérica no polar también puede ser

copolímeros de PP o PE con tal de que los copolímeros sean de naturaleza predominantemente no polar como se ha descrito anteriormente. Los copolímeros de PE y PE pueden contener propileno, etileno o butano, hexano y monómeros de octano en la formación de los copolímeros o copolímeros con restos de etileno-acetato de vinilo o restos acrílicos.

- 5 El agente o agente de compatibilización polimérico usado en algunos enfoques de las composiciones poliméricas de la presente memoria incluye un compuesto con restos polares y restos no polares eficaz para dar lugar a una matriz polimérica continua no polar compatible con materiales polares de neutralización de oxígeno. Por medio de un enfoque, el agente de compatibilización polimérico tiene una cadena principal polimérica no polar o una base con un grupo de ácido carboxílico injertado en la misma que forma el resto polar. Por ejemplo, el agente de compatibilización polimérico puede ser una poliolefina injertada acrílica o un copolímero de poliolefina. La parte acrílica injertada proporciona un resto polar compatible con los componentes de neutralización de oxígeno, y la parte de poliolefina final incluye el resto no polar compatible con la matriz polimérica no polar continua. La parte acrílica injertada puede incluir el ácido carboxílico, que puede ser un ácido dicarboxílico. En otro enfoque, el agente de compatibilización polimérico puede ser un polímero injertado con anhídrido maleico, tal como polipropileno o polietileno injertado con anhídrido maleico. En otro enfoque, el agente de compatibilización polimérico puede ser un polipropileno o polietileno injertado con ácido acrílico. Este polímero de base del agente de compatibilización polimérico generalmente está seleccionado en base a componentes mayoritarios de la matriz polimérica no polar continua. Es decir, por ejemplo, si la matriz polimérica no polar continua incluye una mayoría de un polietileno, entonces el polímero de base del agente de compatibilización polimérico es también un polietileno. Si la matriz polimérica no polar continua incluye una mayoría de un polipropileno, entonces el polímero de base del agente de compatibilización polimérico también es un polipropileno y así sucesivamente.

La selección y las cantidades del agente de compatibilización polimérico contribuyen a la formación de un número elevado de dominios pequeños y uniformemente dispersados de neutralización de oxígeno en la matriz polimérica no polar continua. Por medio de un enfoque, la composición polimérica de neutralización de oxígeno o la matriz polimérica final incluye de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso del agente de compatibilización, en otros enfoques, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento en peso, y en otros enfoques, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso. En otros enfoques, la composición puede incluir de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento, y en algunos casos, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del agente de compatibilización. La selección de la cantidad del resto polar injertado en el agente de compatibilización también contribuye a la dispersión eficaz de los dominios de neutralización de oxígeno. Por medio de un enfoque, el agente de compatibilización puede incluir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 por ciento del resto injertado. En otro enfoque, el agente de compatibilización puede incluir de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 por ciento del resto injertado, y en otro enfoque, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5 por ciento del resto injertado, y en otros enfoques, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 por ciento, en otros enfoques, de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,5 por ciento del resto injertado tal como anhídrido maleico para lograr el tamaño deseado, la uniformidad y la dispersión de los dominios con el fin de lograr una neutralización eficaz de oxígeno.

Sin pretender que quede limitado por la teoría, se piensa que el agente de compatibilización polimérico forma un puente, enlace o interfaz entre los dominios polares de neutralización de oxígeno y la fase polimérica no polar que permite que el dominio de neutralización de oxígeno se disperse de manera uniforme en la matriz polimérica. Por medio de un enfoque, se piensa que el resto polar del agente de compatibilización puede rodear a un dominio polar de neutralización de oxígeno o a sus partes, extendiéndose el resto no polar fuera de los dominios y contribuyendo a dispersarse con la fase polimérica no polar continua. Es decir, el resto polar del agente de compatibilización puede estar en una interfaz de los dominios y la matriz polimérica continua, mientras que el resto no polar puede extenderse posteriormente hacia afuera dentro de la matriz polimérica. Dicha configuración puede resultar eficaz para permitir que los dominios polares de neutralización de oxígeno formen un tamaño relativamente pequeño y se dispersen de manera uniforme a nivel elevado en la fase polimérica continua.

Los dominios o regiones de neutralización de oxígeno dispersados pueden incluir un sustrato o polímero oxidable, un catalizador y un mediador o promotor de catalizador. Por medio de un enfoque, los dominios dispersados son muy pequeños y se dispersan de manera uniforme por toda la matriz polimérica no polar continua debido, en parte, a la selección de una cantidad del agente de compatibilización polimérico o agente comentado anteriormente. Se piensa que el tamaño pequeño y la dispersión uniforme de los dominios de agente de neutralización de oxígeno contribuyen a lograr las elevadas aptitudes de neutralización de oxígeno de los polímeros de poliolefina. Volviendo a la Figura 1 por un momento, se ilustra una composición 10 de poliolefina ejemplar que muestra el modo en el que el oxígeno 11 es objeto de neutralización a medida que pasa a través del material. Por ejemplo, a medida que el oxígeno 11 permea la matriz 12 polimérica continua, es neutralizado cuando entra en contacto o se une a uno de los dominios 14. Se apreciará que la Figura 1 es una representación ejemplar y no se pretende que sea limitante en cuanto a tamaño, forma, uniformidad o cualquier otra aptitud. De este modo, los dominios 14 relativamente pequeños y uniformemente dispersados son muy eficaces para lograr un nivel elevado de neutralización de oxígeno en los materiales de poliolefina. En un enfoque, los dominios de neutralización de oxígeno pueden ser de aproximadamente 15 nm a aproximadamente 10 micrómetros de tamaño (en algunos enfoques, de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros, en otros enfoques, de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 2 micrómetros, y en otros enfoques, de aproximadamente 1 micrómetro a

aproximadamente 2 micrómetros de tamaño). En otros enfoques, los dominios pueden ser de aproximadamente 15 nm a aproximadamente 5 micrómetros, y, en otros casos, de aproximadamente 15 nm a aproximadamente 1 micrómetro de tamaño. En otros enfoques, los dominios pueden ser de aproximadamente 15 a aproximadamente 200 nm de tamaño. En otro enfoque, la composición de poliolefina o su matriz polimérica no polar continua puede incluir de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 regiones o dominios de neutralización de oxígeno uniformemente dispersados en aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 micrómetros cuadrados (en otros enfoques de aproximadamente 800 a aproximadamente 1000 micrómetros cuadrados, y en otros enfoques, de aproximadamente 800 a aproximadamente 900 micrómetros cuadrados) de la matriz polimérica no polar continua. En otros enfoques, de aproximadamente 120 a aproximadamente 320 dominios (en otros enfoques de aproximadamente 140 a aproximadamente 300 dominios) uniformemente dispersados por área unitaria resultan eficaces para lograr una neutralización de oxígeno en la composición polimérica de la presente memoria.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se piensa que el oxígeno experimenta neutralización o se consume cuando se une o entra en contacto con uno de los dominios a medida que pasa a través de la matriz polimérica. De este modo, un elevado nivel de dominios pequeños y uniformemente dispersados contribuye a lograr un elevado nivel de neutralización como el que se produce en la presente memoria. Se piensa que los dominios de gran tamaño o las dispersiones no uniformes (ya que existen orificios grandes o áreas de polímero sin un dominio) permiten el paso de oxígeno a través de la composición que no se neutraliza ya que no entra en contacto con uno de los dominios de neutralización de oxígeno.

Los dominios dispersados pueden incluir el sustrato oxidable o polímero y cualesquiera catalizadores o mediadores. Por medio de un enfoque, los dominios incluyen el sustrato oxidable o polímero con una base de hidrocarburo de repetición y un resto injertado sobre la misma, un metal de transición o una de sus sales como el catalizador, y un compuesto de imida o uno de sus derivados de éster en forma de mediador o promotor-catalizador. El promotor, en combinación con un catalizador, se puede incluir en el sistema para acortar el período de inducción para las reacciones de oxidación y aumentar la tasa de neutralización. Un período de inducción es la duración de tiempo antes de que la composición comience a neutralizar oxígeno. En otro enfoque, el catalizador y el promotor están en una forma configurada para soportar las condiciones térmicas de la extrusión de película y retener su actividad tras la exposición a temperaturas de hasta aproximadamente 230 °C y, en algunos casos, entre aproximadamente 180 °C y 230 °C.

Por medio de un enfoque, el sustrato oxidable o polímero puede incluir un hidrocarburo alifático no cíclico como base polimérica o cadena principal con sustituyentes ramificados o injertados sobre la misma. La base polimérica alifática no cíclica puede incluir unidades de repetición que tienen un átomo de carbono secundario, tal como unidades de alquilo de repetición. Los sustituyentes o la parte injertada pueden incluir un grupo amino y un grupo carbonilo, tal como una amida injertada o un resto de amida cíclica. Por medio de un enfoque, el resto de amida injertado es un anillo de lactama tal como pirrolidona. Por ejemplo, el sustrato oxidable puede ser polivinil pirrolidona (PVP). Por medio de un enfoque, las composiciones poliméricas de neutralización de oxígeno o su matriz polimérica pueden incluir de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento (en algunos casos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento, en otros enfoques de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento) del sustrato oxidable (tal como PVP), que cuando se combina con el agente de compatibilización comentado anteriormente, tiende a contener el PVP en los dominios oxidables. En algunos casos, el sustrato oxidable o polímero pueden tener un peso molecular de aproximadamente 2.500 a aproximadamente 2.500.000 y en algunos casos de aproximadamente 40.000 a 400.000.

El catalizador puede ser un metal de transición o una de sus sales. Por medio de un enfoque, el metal de transición puede estar seleccionado entre las series primera, segunda o tercera de transición de la Tabla Periódica. Por ejemplo, metales de transición eficaces incluyen, pero sin limitarse a, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, rodio y rutenio. Por medio de un enfoque, el metal es cobalto. Contra-iones apropiados para el metal incluyen, pero sin limitarse a, cloruro, acetato, oleato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato o naftenato. En otro enfoque, las sales pueden incluir naftenato de cobalto y neodecanoato de cobalto. Por medio de un enfoque, el catalizador puede ser cobalto y, en particular, neodecanoato de cobalto. Por medio de un enfoque, la composición de poliolefina o su matriz polimérica incluyen de aproximadamente 500 a aproximadamente 9000 ppm del catalizador, en otro enfoque, de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 ppm de catalizador, y en otro enfoque, de aproximadamente 500 a aproximadamente 4000 ppm del catalizador y en otros enfoques, de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 ppm. El catalizador también está presente en los dominios de neutralización de oxígeno. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se piensa que en algunos enfoques la capacidad de neutralización de PVP depende generalmente de la carga de cobalto y, en algunos enfoques, tiene lugar únicamente con la presencia del promotor o mediador catalítico comentado a continuación.

El mediador puede ser una hidroxil imida o un derivado de éster de hidroxil imida u otra fuente de radicales de N-oxilo. La hidroxil imida puede ser una hidroxil amida cíclica tal como una hidroxil ftalimida, hidroxil succinimida, ácido N,N',N'' trihidroxisocianúrico o similares, así como también sus análogos sustituidos. En un enfoque, el compuesto de hidroxil imida es N-hidroxiftalimida (NHPI). Por medio de un enfoque, la composición polimérica de neutralización de oxígeno o su matriz polimérica pueden incluir de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento del mediador, en otros enfoques, de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 por ciento, y en otros enfoques, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5. En otros enfoques, la composición puede incluir de aproximadamente 1 a

aproximadamente 15 por ciento, y en otros enfoques, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento del mediador.

En algunos enfoques, puede que el mediador de hidroxil imida no soporte las condiciones de procesado térmico de un procesado de película u otro polímero. Por ejemplo, NHPI puede degradarse tras la exposición a temperaturas usadas en la líneas comunes de extrusión de procesado de película de poliolefina. Por encima de 50 por ciento de NHPI puede degradarse tras la exposición a temperatura de entre aproximadamente 180 °F y aproximadamente 250 °F. La degradación de NHPI afecta de manera negativa a las aptitudes de neutralización de oxígeno de los sistemas de la presente memoria. De este modo, por medio de un enfoque, la hidroxil imida puede ser un derivado de éster o uno de sus precursores, que sea capaz de soportar las exposiciones a temperatura elevada de un proceso de extrusión de película. Por medio de un enfoque, el derivado de éster puede ser un acetilo o un o-acetilo tal como un derivado acetoxi del mediador de imida. Por medio de otro enfoque, el derivado es acetato de HNPI. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se piensa que el derivado de éster puede contribuir a conservar o mantener la integridad de una estructura de anillo o cíclica sobre el mediador de imida. Se ha descubierto que de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 por ciento, en algunos casos, de aproximadamente 80 a aproximadamente 95 por ciento, y en otros casos, de aproximadamente 90 a aproximadamente 95 por ciento del derivado de éster soporta o se puede mantener en los dominios tras el proceso de extrusión de película. Posteriormente, el derivado de éster del mediador se puede activar para dar lugar a una forma de mediador tras la exposición a humedad, por ejemplo, y se transforma en, o se libera por medio de hidrólisis, la hidroxil imida. En algunos enfoques, se piensa que la humedad en el aire contribuye a activar el derivado de éster de forma lenta con el tiempo. Las humedades relativas de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento pueden proporcionar la humedad apropiada para activar o hidrolizar la hidroxil imida hasta la forma no esterificada.

El derivado de éster del mediador de imida puede resultar ventajoso no solo porque permite que el mediador soporte las condiciones térmicas del procesado de polímeros, sino porque también se amplía la capacidad de neutralización de oxígeno de la composición. El derivado de éster puede convertir o liberar la forma no esterificada de forma lenta con el tiempo por medio de hidrólisis, por ejemplo, tras la exposición a una fuente de agua tal como la humedad natural del aire. Este mecanismo tiende a permitir la liberación lenta del mediador de imida disponible con el fin de contribuir a catalizar las reacciones durante un largo período de tiempo. Además, dicho derivado del mediador puede resultar útil para minimizar el consumo de los componentes oxidables en un corto período de tiempo y ampliar la vida útil de neutralización de las composiciones de la presente memoria. Dicha funcionalidad puede también resultar ventajosa, en algunos enfoques, si la composición polimérica de neutralización de oxígeno se produce en un entorno de humedad controlada en el que la humedad es suficientemente baja (por ejemplo por debajo de aproximadamente 30 por ciento, en algunos casos por debajo de aproximadamente 20 por ciento, y en otros casos, por debajo de aproximadamente 15 por ciento de humedad relativa a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 45 °C) para retardar o minimizar la hidrólisis del derivado de éster del mediador. Posteriormente, cuando se expone la composición al aire ambiente, tal como después de su uso para envasar un producto sensible al oxígeno, el envase se vuelve activo para neutralizar oxígeno. Por ejemplo, puede que las composiciones de la presente memoria no sean suficientemente activas hasta después de haber sido conformadas para dar lugar a un envase apropiado y exponerse a un entorno de humedad no controlada. De este forma, se puede retardar o minimizar la neutralización en la composición hasta que resulte necesario cuando se usa para envasar un material sensible al oxígeno.

Aunque la reacción de oxidación del sustrato polimerizable o polímero no sea exactamente conocida, se piensa (sin pretender que se encuentre limitado por teoría alguna) que el mediador y el catalizador pueden facilitar la oxidación de la cadena carbonada de la cadena principal del sustrato oxidable. Además, cuando se suministra una amida o amida cíclica como sustituyente en el sustrato oxidable, el enlace de carbono-nitrógeno o incluso la ruptura del enlace carbono-carbono del anillo de amida puede también ser (o incluso además de) el sitio de reacción de oxidación en los componentes oxidables de la presente memoria. En algunos enfoques, esta reacción puede incluir un radical de N-oxilo de ftalimida generado a partir de NHPI y oxígeno molecular cuando se combinan con un catalizador de cobalto. De nuevo, sin pretender que se encuentre limitado por teoría alguna, un posible producto de reacción puede ser una cetona, alcanona, o uno de sus derivados. En algunos enfoques y sin pretender que se encuentre limitado por teoría alguna, se piensa que los posibles sitios oxidables múltiples tanto en la cadena principal como en los sustituyentes del polímero oxidable o el sustrato de la presente memoria pueden contribuir a lograr niveles elevados de neutralización de oxígeno en las poliolefinas, especialmente en los enfoques que utilizan el agente de compatibilización.

En algunos casos, la composición polimérica de neutralización de oxígeno logra una tasa de transmisión (OTR) de aproximadamente 1,8 cc/m²/día o menor y, en algunos casos, por debajo hasta aproximadamente 0,021 cc/m²/día. En otros casos, el OTR está entre aproximadamente 6 y 0,02 cc/m²/día, y en otros enfoques de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 0,02 cc/m²/día. También se piensa que dichas tasas de transmisión se pueden conseguir a temperaturas refrigeradas (de aproximadamente 37 a aproximadamente 41 °F) y en condiciones de congelación (de aproximadamente -10 a aproximadamente 0 °F).

En el segundo aspecto, la presente divulgación proporciona un sistema de neutralización de oxígeno que retiene un elevado grado de actividad de neutralización, incluso tras la exposición a temperaturas elevadas que tienden a degradar los materiales anteriores de neutralización de oxígeno. De este modo, las composiciones de la presente

memoria son apropiadas para formar películas poliméricas de mono-capa y estructuras de envasado ya que se pueden incorporar materiales de neutralización a la base polimérica y se pueden procesar en un equipo convencional de extrusión de película o procesos de moldeo y todavía mantienen o conservan un nivel elevado de actividad de neutralización tras la exposición a las temperaturas elevadas de estos procesos poliméricos. Por medio de un enfoque, las películas de mono-capa o los sustratos poliméricos pueden tener un espesor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 milésimas de pulgada (en otro enfoque, de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 milésimas de pulgada de espesor, y en otro enfoque, de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 milésimas de pulgada y, en otros enfoques, de aproximadamente 2 a aproximadamente 14 milésimas de pulgada de espesor).

Esta película de mono-capa se puede usar sola, o se puede convertir por medio de impresión, laminado o revestimiento para combinarla con otras películas con el fin de formar la estructura de película final con gráficos impresos opcionales y capas sellantes eficaces.

Como se ha comentado anteriormente, la conservación de la actividad de neutralización puede ser a través de la selección de los componentes de reacción que están en una forma que sea capaz de soportar exposiciones a temperaturas elevadas. Posteriormente, se pueden convertir los componentes o se liberan los componentes de catalizador eficaz o mediador con el tiempo, tal como por medio de hidrólisis de un derivado de éster o precursor del mediador catalítico. Este enfoque se ha comentado con detalle anteriormente.

En otro enfoque, la conservación de la actividad de neutralización también puede ser a través de la selección cuidadosa de las condiciones de procesado y temperaturas que, en algunos enfoques, también pueden estar en combinación con la selección del material comentado anteriormente. En este enfoque, se pueden seleccionar los procedimientos particulares o de formación de compuestos con el fin de minimizar la degradación térmica de NHPI y el catalizador de cobalto u otros catalizadores y mediadores. En un ejemplo de este enfoque, los materiales de neutralización de oxígeno se pueden someter en primer lugar a formación de compuestos en masa fundida en un dispositivo de extrusión para formar una mezcla de agente de neutralización de oxígeno. Las temperaturas usadas para procesar una mezcla de agente de neutralización de oxígeno serían de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 °C. El polímero usado para formar la matriz no polar continua y el agente de compatibilización opcional se pueden someter a formación de compuestos en masa fundida por separado en un dispositivo de extrusión diferente para formar una parte polimérica de base. Las temperaturas usadas para procesar la parte polimérica de base pueden ser de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 °C. Las dos fracciones sometidas a extrusión (parte de agente de neutralización de oxígeno y parte polimérica de base) se pueden someter posteriormente a formación de compuestos en masa fundida juntas para formar la matriz polimérica de agente de neutralización de oxígeno. Las temperaturas de la extrusión de combinación puede ser de aproximadamente 130 a aproximadamente 220 °C. Por medio de un enfoque, se calientan las sustancias químicas de agente de neutralización de oxígeno dos veces por separado, pero el primer proceso de calentamiento usa temperaturas relativamente bajas y minimiza o evita la degradación. Cuando se combinan los materiales de oxidación con los polímeros y se exponen a temperaturas elevadas, están en cantidades pequeñas y se piensa que son menos susceptibles de daño térmico.

Por medio de otro enfoque, el procedimiento de formación de compuestos también puede incluir la preparación de un lote maestro del sustrato oxidable (tal como PVP) junto con los componentes oxidables y el agente de compatibilización. Posteriormente, el lote maestro se combina con los polímeros usados para formar la matriz polimérica no polar continua. En este enfoque, se puede procesar el lote maestro a temperaturas más bajas, tal como de aproximadamente 150 a aproximadamente 180 °C para formar un compuesto en masa fundida del agente de compatibilización con los compuestos de neutralización de oxígeno. Posteriormente, el lote maestro se puede combinar con los polímeros de la matriz polimérica y se pueden procesar a temperaturas elevadas tales como de aproximadamente 200 a aproximadamente 250 °C (en algunos casos de aproximadamente 200 a aproximadamente 230 °C). Sin pretender que se encuentre limitado por teoría alguna, por medio de la formación del lote maestro del agente de compatibilización con los materiales oxidables, el agente de compatibilización protege los componentes oxidables en el proceso último a temperaturas elevadas. El agente de compatibilización puede rodear o formar una interfaz alrededor de los materiales oxidables que puede también posteriormente contribuir la formación de dominios pequeños y uniformes en la matriz como se ha comentado anteriormente.

Por medio de un enfoque, el lote maestro puede incluir de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento de agente de compatibilización (tal como poliolefina de anhídrido maleico), de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 por ciento de sustrato oxidable o polímero (tal como PVP), de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento de mediador o promotor catalítico (tal como NHPI o uno de sus derivados) y de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento de catalizador (tal como neodecanoato de cobalto). Posteriormente, en algunos enfoques, se puede combinar de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento del lote maestro con una poliolefina (tal como polietileno o polipropileno) para formar las composiciones de poliolefina de neutralización de oxígeno de la presente memoria.

Se incluyen los siguiente ejemplos para ilustrar la divulgación de la presente memoria y no para limitarla. A menos que se afirme lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se llevó a cabo una evaluación de las capacidades de neutralización de oxígeno de un sistema activo de barrera frente a oxígeno que utilizaba N-metilpirrolidona (NMP), un catalizador de nafenato de cobalto (CoNf2) y N-hidroxiftalimida (NHPI) como mediador en condiciones estáticas con control de OxySense de la concentración de oxígeno en el espacio de cabecera. La configuración experimental incluyó un sistema de control de oxígeno de espacio de cabecera OxySense Modelo 4000B (OxySense Inc., Dallas, Texas) y recipientes de 76 ml (sellados, y con parafina). Se llevó a cabo el ensayo de acuerdo con ASTM F-2714. En el presente experimento, se evaluó la tasa de neutralización (no la capacidad total). Se llevó a cabo el experimento en condiciones estáticas (sin mezcla) para modelar el rendimiento en la película.

La Figura 2 muestra un diagrama de porcentaje de oxígeno restante en el recipiente con respecto al tiempo de exposición para el sustrato de N-metilpirrolidona como sustrato oxidable. En la presente evaluación, se usó N-metilpirrolidona como disolvente. N-metil pirrolidona es un compuesto químico con una estructura de lactama de 5 miembros. Es un líquido de transparente a ligeramente amarillo miscible con agua y disolventes tales como acetato de etilo, cloroformo, benceno y alcoholes inferiores de cetona. Se añadieron alrededor de 5 ml de NHPI con CoNf2 como catalizador en una proporción en peso de 1:0,1 de NHPI con respecto a CoNf2 al disolvente. La cantidad de NHPI fue de aproximadamente 0,1 mmol. En este caso, se observó que tenía lugar la neutralización únicamente en presencia de Co y NHPI como se muestra en la gráfica de la Figura 2 que también sometió a ensayo cobalto sin NHPI. Parece que la tasa de neutralización es independiente de la carga de cobalto. El estudio mide de tres a nueve veces la carga de cobalto como se muestra en la Figura 2 (es decir, las proporciones de NHPI con respecto a catalizador de 1:0,1, 1:0,3 y 1:0,9). Se observó que el período de inducción es de aproximadamente cinco veces más largo que en el sistema volumétrico con agitación mecánica eficaz, pero relativamente rápido tras el período de inducción, con absorción completa observada con el tiempo. El período de inducción (la aparición de la neutralización) fue de aproximadamente 4 horas.

Basándose en la presente evaluación, se piensa que NMP puede ser un sustrato eficaz para la neutralización de oxígeno. La presente evaluación también sugirió que se podría usar polivinilpirrolidona (PVP) como polímero de neutralización de oxígeno en las películas.

Ejemplo 2

Este experimento mide el nivel de neutralización de oxígeno de PVP dentro de una matriz polimérica. En el presente experimento, la matriz polimérica fue poliestireno. Se prepararon varias películas como se explica en la Tabla 1 siguiente. Para los ejemplos basados en polipropileno o poliestireno, en primer lugar se somete a extrusión un lote maestro como se describe en la presente memoria a aproximadamente 185 °C. Posteriormente, se sometió a extrusión de compuesto el lote maestro con el polímero a aproximadamente 195 °C y se prepararon películas por medio de moldeo por compresión a aproximadamente 180 °C. Para la película basada en polietileno, en primer lugar se sometió a extrusión un lote maestro como se ha descrito anteriormente a aproximadamente 150 °C. A continuación, se sometió a extrusión el lote maestro a aproximadamente 150 °C con el polietileno y se prepararon películas por medio de moldeo por compresión a aproximadamente 160 °C. Las muestras de película preparadas tuvieron un espesor que varió de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 milésimas de pulgada.

En un primer estudio, se usó poliestireno como polímero de base o parte de matriz polimérica. Aunque se usó poliestireno para la primera parte del presente Ejemplo, se piensa que se obtendrían resultados similares con las poliolefinas. Se sometió a ensayo la transmisión de oxígeno usando un sistema de medición de tasa de transmisión de Modern Control, Inc. (Minneapolis Minnesota). Todo el ensayo se llevó a cabo de acuerdo con ASTM D-3985 y se presentó en transmisión de oxígeno (OTR) a través de las películas en cc/(m²-día) a 72 °F y un 50 por ciento de humedad relativa con un marco temporal que varió de aproximadamente 1 a aproximadamente 21 días.

Tabla 1

Polímero de Base	Sustrato Oxidable	Catalizador	Mediador	OTR
Poliestireno 100 % (PS)	-	-	-	> 2000
PS 81 %	PVP 19 %	-	-	> 2000
PS 77 %	PVP 18 %	50000 ppm Cobalto	-	310, 310, 320
PS 73,5 %	PVP 17,5 %	45000 ppm Cobalto	NHPI 4,5 %	de 3,86 a 6,5
PS 73,5 %	PVP 17,5 %	45000 ppm Cobalto	NHPI 4,5 %-AC	220, 230, 240

Las películas incluyen (si resulta aplicable) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,6 gramos de poliestireno, de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,14 PVP, de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 mg de cobalto, y de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 mg de un mediador. Una carga elevada de PVP tiende a conducir a películas más frágiles.

- 5 Posteriormente, se sometieron a ensayo sistemas de agente de neutralización de PVP (PVP, cobalto, y NHPI similares a los de la tabla anterior) en películas de polietileno de tres capas como se proporciona a continuación en la Tabla 2. En esta películas, se intercaló el componente de neutralización de oxígeno (capa 2) entre dos capas de polietileno de alta densidad.

Tabla 2

Capa 1	Capa 2	Capa 3	Espesor Total, um	Espesor Estimado de la Capa 2, um*	OTR
HDPE	-	-	27	0	900-913
HDPE	-	HDPE	27	0	450
HDPE	PVP, Cobalto, NHPI	HDPE	313	259	34
HDPE	PVP, Cobalto, NHPI	HDPE	313	259	39-44
HDPE	PVP, Cobalto, NHPI	HDPE	313	259	34-38
HDPE	PVP, Cobalto, NHPI	HDPE	313	259	24-28
HDPE	PVP, Cobalto, NHPI	HDPE	313	259	40

- 10 * antes del moldeo en prensa

Se observó que aunque la dispersión de las sustancias químicas de agente de neutralización de oxígeno en las estructuras intercaladas no fue óptima sin el componente de matriz polimérica, se mejoró la barrera de oxígeno de HDPE por medio de un factor de aproximadamente 10 con respecto a las muestras de película que no contenían componentes de neutralización de oxígeno.

- 15 Ejemplo 3

Se sometieron a ensayo varias muestras de película de polipropileno diferentes con y sin un agente de compatibilización polimérico con PVP, neodecanoato de cobalto y NHPI (Aldrich Chemicals) como se proporciona en la Tabla 3 siguiente. Polipropileno fue de Lyondell-Basell. El agente de compatibilización fue polipropileno injertado con anhídrido maleico con 1,2 por ciento de anhídrido maleico (Chemtura).

- 20 Tabla 3

Ensayos	Polipropileno, gramos	Agente de compatibilización, gramos	PVP, gramos	Neodecanoato de cobalto, gramos	N-hidroxilftalimida, gramos
1	100	0	14,29	2,86	2,86
2	90	10	14,29	2,86	2,86
3	80	20	14,29	2,86	2,86
4	100	0	21,44	4,29	4,29
5	90	10	21,44	4,29	4,29
6	80	20	21,44	4,29	4,29
7	0	100	21,44	4,29	4,29
8	100	0	0,00	0,00	0,00
9	90	10	28,58	5,71	5,71
10	80	20	28,58	5,71	5,71

5 El procedimiento de formación de compuestos usado para preparar las películas incluyó en primer lugar la formación de compuestos en masa fundida de las sustancias químicas de agente de neutralización de oxígeno (PVP, Neodecanoato de Cobalto, y NHPI) en un dispositivo de extrusión. El dispositivo de extrusión fue un dispositivo de extrusión APV de doble husillo de 15 mm de co-rotación. Se sometieron a extrusión las sustancias químicas de neutralización de oxígeno en un lote maestro a aproximadamente 185 °C. A continuación, se sometieron a formación de compuestos en masa fundida por separado PP y el agente de compatibilización en un dispositivo de extrusión a aproximadamente 195 °C. Las fracciones sometidas a extrusión procedentes de las dos etapas anteriores se sometieron posteriormente a formación de compuestos en masa fundida dentro del dispositivo de extrusión a aproximadamente 195 °C. Finalmente, se prepararon las películas por medio de moldeo por compresión a aproximadamente 180 °C hasta obtener películas de un espesor de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 milésimas de pulgada.

15 Posteriormente, se sometieron a ensayo las muestras para evaluar la transmisión de oxígeno. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 siguiente. Se midió OTR con un sistema de medición de tasa de transmisión de oxígeno a partir de Modern Control, Inc (Minneapolis, Minnesota). Se llevó a cabo el ensayo de acuerdo con ASTM-D-3985 y se presenta en la Tabla 4 siguiente. En general, el método engloba la inclusión de una lámina individual del material objeto de ensayo dentro de una célula de ensayo. Un lado del material se expone a una corriente que fluye de 100 % de oxígeno y el otro lado se expone a una corriente de gas que fluye de nitrógeno con un pequeño contenido de hidrógeno. Tras pasar a través de la célula de ensayo, se analiza el contenido de oxígeno presente en el nitrógeno. 20 Cualquier oxígeno en el gas de nitrógeno representa el oxígeno que permea a través del material en las condiciones de ensayo. Como el área superficial de la película resulta conocida, se puede calcular la permeabilidad de oxígeno por área unitaria.

25 En el ensayo, la corriente de gas de oxígeno y la de nitrógeno con hidrógeno usadas en el método de ensayo se humidifican con agua hasta aproximadamente un 50 % de humedad relativa. Este nivel de humedad representa de manera más próxima las condiciones atmosféricas ambientales medias.

En el ensayo, tuvo lugar un cambio de tanque. El oxígeno y el nitrógeno con el hidrógeno usados en el presente ensayo se toman a partir de los tanques o cilindros de gas. De este modo, a medida que se agotan los gases dentro del tanque, se sustituyen los tanques para restituir el flujo de gas.

30 En el diagrama siguiente, se usaron los diferentes módulos para las muestras a 380 horas y 528 horas. Esto se hace para garantizar la consistencia de los resultados de ensayo. Por ejemplo, para investigar que los resultados de ensayo sean representativos de la muestra y no se vean influenciados por el módulo usado, se someten a ensayo las muestras en un módulo y posteriormente se vuelven a someter a ensayo en otro. La expectativa es que los resultados sean esencialmente los mismos, independientemente de qué módulo o instrumento se use. De este modo, las muestras sometidas a ensayo en 380 y 538 horas se llevaron a cabo en módulos nuevos y fueron 35 coherentes con los resultados anteriores en los módulos iniciales.

Tabla 4

Muestra	Espesor Aproximado (milésima de pulgada)	Módulo	Tasa de Transmisión de Oxígeno (cc/m ² -día)							
			@ 5 horas	@ 24 horas	@ 48 horas	@ 172 horas	@ 190 horas + 50 RH	@ 330 horas	@ 380 horas	@ 528 horas
1	12	4B	166	166	165	161	154	154	No sometido a ensayo adicional	
2	13	4A	171	171	171	168	163	162		
3	14	7B	156	154	156	153	148	146		
4	13	7A	133	135	137	134	130	133		
5	14	6A	160	158	157	153	151	149		
6	12	6B	168	166	166	161	159	157		
7	15	1B	150	147	140	51	40	10	6	1,8
8 (blanco)	16	1A	172	172	171	169	168	167	164	163
9	14	5B	167	166	164	169	144	144	150	150
10	13	5A	175	175	174	170	152	104	83	4,5

Todas las muestras comenzaron a mediodía. La recogida se detuvo tras 48 horas debido al cambio de tanque. (Sometido a ensayo a temperatura ambiente)

Todas las células - se añadió agua de humidificación tras 172 horas. La lectura a 190 horas y más allá es con mayor humidificación.

Todas las muestras se reiniciaron tras 172 horas. Se tomaron nuevos tiempos de ensayo indicados + 168 horas como tiempo total (las horas mostradas son la actuales).

Las lecturas a 528 horas y a 380 horas indican muestras en los módulos nuevos. Las muestras 7/8 se conmutaron con 9/10.

- 5 Se investigó el análisis morfológico de las muestras 7, 9 y 10. Se fracturaron estas muestras tras la inmersión en nitrógeno líquido. Se fracturaron las muestras SEM a partir de bandas cortadas de películas de polipropileno.
- 10 Algunas muestras se sumergieron de manera adicional en agua para retirar la mezcla química de agente de neutralización de oxígeno, fase soluble en agua en caso de ser necesario. Se observó al microscopio cada una de las muestras y se determinó que cada una tenía dominios dispersados dentro de una matriz de gran tamaño. La muestra 9 tuvo menos dominios, pero dominios de mayor tamaño que las Muestras 7 y 10. Las Muestras 7 y 10 tienen más dominios que son de aproximadamente 1 micrómetro de tamaño. La Figura 3 muestra las imágenes SEM para estas muestras.
- Se fracturaron las muestras y posteriormente se sumergieron en agua para retirar los materiales solubles en agua. Un análisis SEM/EDX confirmó que el dominio dispersado está relacionado con las sustancias químicas del agente de neutralización y tiene una concentración elevada de oxígeno y cobalto. La Figura 4 muestra las imágenes SEM.
- 15 Se completó un análisis visual usando microscopía óptica para contar el número de dominios de neutralización de oxígeno por área unitaria en las imágenes SEM de la Figura 2 en las Muestras 7 y 9. Se completó el análisis por medio de la metodología ImagePro. La imagen SEM para la Muestra número 7 exhibe de aproximadamente 300 a aproximadamente 320 sitios activos de agente de neutralización de oxígeno por área unitaria de la imagen. La imagen SEM para la Muestra número 10 exhibe de aproximadamente 120 a aproximadamente 140 sitios activos de agente de neutralización de oxígeno por área unitaria de la imagen. Basándose en este análisis, estos ejemplos
- 20 tuvieron composiciones de neutralización de oxígeno de aproximadamente 120 a aproximadamente 320 cuentas activas de agente de neutralización de oxígeno por cada aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 micrómetros cuadrados (es decir, el área general sometida a formación de imágenes en las fotografías SEM).
- 25 Basándose en este análisis, se teoriza, y no se pretende que se encuentre limitado por la presente teoría, que los componentes de agente de neutralización de oxígeno forman un dominio dispersado dentro de la matriz de polipropileno como se muestra en el esquema ejemplar de la Figura 1. A medida que la corriente de oxígeno pasa a

través de la película, puede ser absorbida o consumida por PVP dentro de los dominios si entra en contacto con uno de los dominios dispersados. De este modo, se piensa que a una concentración elevada de dominios pequeños es más eficaz en cuanto a consumo de oxígeno. Esto queda confirmado por las Muestras 7 y 10 que exhibieron los tamaños más pequeños de dominio, cuentas de dominio más elevadas y el mejor consumo de oxígeno con el tiempo, en comparación con las otras muestras. Las Muestras 7 y 10 tuvieron más agente de compatibilización que la Muestra 9.

Ejemplo 4

Se completó un estudio adicional de películas de poliolefina de neutralización de oxígeno para evaluar el efecto de la variación del agente de compatibilización sobre el rendimiento de neutralización de oxígeno. En el presente estudio, se llevó a cabo un lote maestro por medio de pre-mezcla del agente de compatibilización, cobalto, NHPI y PVP y se sometió a formación de compuestos en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar. Posteriormente, se mezcló en seco la fracción sometida a extrusión con polvo de PP y se sometió a extrusión en un dispositivo de extrusión gemelar como una película de mono-capa. Se prepararon las películas sometiendo primero a extrusión un lote maestro a aproximadamente 185 °C. A continuación, se sometió a extrusión de compuestos el lote maestro con el polipropileno a aproximadamente 195 °C. Se prepararon películas por medio de moldeo por compresión a aproximadamente 180 °C. La Tabla 5 siguiente muestra las composiciones de las muestras de película.

En la tabla siguiente, el polímero de base fue una escama de polipropileno homopolimérico con un tasa de flujo en masa fundida (MFR) de aproximadamente 7 (Lyondell Basell). El agente de compatibilización 1001N es polipropileno modificado con aproximadamente 6 % de ácido acrílico y tiene un índice en masa fundida (MFI) de aproximadamente 40 (Chemtura). El agente de compatibilización 3000 es polipropileno modificado con aproximadamente 1,2 % de anhídrido maleico con un índice en masa fundida (MI) de aproximadamente 1000 (Chemtura). El agente de compatibilización 3200 es polipropileno modificado con aproximadamente 1 % de anhídrido maleico y tiene un índice en masa fundida de aproximadamente 250 (Chemtura). PVP, si se usa, es de Scientific Polymer Products, Inc., cobalto fue de Shepherd (1354) y NHPI fue de Aldrich Chemical. La Tabla 6 siguiente muestra los resultados de neutralización de oxígeno (OTR) de estas muestras. Se midió OTR de forma similar a los Ejemplos anteriores.

Tabla 5: Composición de las Muestras de Película

Muestra	Sistemas	Polímero de base (Pro-Fax P165-41), gramos	Agente de compatibilización, gramos	PVP, gramos	Neodecanoato de cobalto, gramos	N-hidroxil ftalimida, gramos	Método de procesado
Control	PP	100	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Control
1	PP	80	20 gramos	28,58	5,71	5,71	Lote maestro
			(1001N)				
2	PP	80	20 gramos	28,58	5,71	5,71	Lote maestro
			(3000)				
3	PP	80	20 gramos	28,58	5,71	5,71	Lote maestro
			(3200)				

Tabla 6: Resultados de OTR

Muestra	Espesor	Día 0	Día 6	Día 9	Día 14	Día 21
		OTR				
Control	14,5	147	146	145	144	144
1	12,5	134	43	15	5,299	0,491
2	13	128	2	0,058	0,027	0,021
3	12,5	139	1	0,349	0,215	0,320

Los resultados de OTR muestran que la Muestra 1 que usa un agente de compatibilización con aproximadamente 6 por ciento de ácido acrílico proporciona una neutralización de oxígeno drásticamente mejorada con respecto al control. Además, las Muestras 2 y 3 con el agente de compatibilización de anhídrido maleico demostraron una neutralización incluso mejor con respecto a la muestra de ácido acrílico (1) y el Control. La Muestra 2 con 1,2 por ciento de anhídrido maleico en el agente de compatibilización proporcionó los mejores resultados como queda demostrado por la mejora de aproximadamente 15 veces con respecto a la muestra con 1 por ciento de anhídrido maleico. Las Muestras 2 y 3 proporcionaron aproximadamente una mejora de aproximadamente 6800 y aproximadamente 450 veces de las propiedades de barrera de oxígeno de la película de polipropileno de Control (puro), respectivamente.

10 Ejemplo 5

A modo de comparación, se evaluó un agente de compatibilización diferente en polietileno. Para la presente evaluación, el agente de compatibilización fue un copolímero de 1-buteno-etileno-anhídrido málico con una proporción de injertado de aproximadamente 0,5 a 1. Los resultados se muestran en la Tablas 7 y 8 siguientes. La transmisión de oxígeno demostró una ligera mejora con respecto a la película de polietileno de control.

15 Tabla 7: Composición de las Muestras de Película

Muestra	Sistemas	Polímero de base (DMDH-6400), gramos	Agente de compatibilización, gramos	PVP, gramos	Neodecanoato de cobalto, gramos	N-hidroxil ftalimida, gramos	Método de procesado
Control	PE	100	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Control
1	PE	80	20 gramos	28,58	5,71	5,71	Lote maestro
			(3149)				
2	PE	80	20 gramos	28,58	5,71	5,71	Una etapa
			(3149)				

Tabla 8: Resultados de OTR

Muestra	Espesor	Día 0	Día 6	Día 9	Día 14	Día 21
		OTR				
Control	14	67	67	67	67	67
1	15	111	116	114	110	102
2	13	78	79	78	75	70

Ejemplo 6

20 Se comparó un procesado usando un lote maestro de agente de compatibilización, cobalto, NHPI y PVP con un proceso en el que se procesó el agente de compatibilización con el polipropileno. La Muestra 3 del Ejemplo 4 se preparó usando un proceso de lote maestro. La Muestra 10 del Ejemplo 3 se preparó en primer lugar mezclando los compuestos de neutralización de oxígeno (PVP, cobalto y NHPI) por separado a partir del polipropileno y el agente de compatibilización. Estas muestras presentaron una cantidad similar de ingredientes y el mismo agente de compatibilización (es decir, 3200) pero se procesaron de manera diferente. Tras aproximadamente 500 horas de ensayo, la muestra procesada de lote maestro exhibió un OTR de aproximadamente 0,320 como se muestra en la Tabla 6 anterior. La Tabla 4 muestra que aproximadamente la misma composición, pero procesada sin el método de lote maestro, demostró un OTR de aproximadamente 4,5. De este modo, el uso del método de procesado de lote maestro demuestra una mejora de aproximadamente 14 veces en cuanto a neutralización de oxígeno.

30 Debe entenderse que los expertos en la técnica, dentro del principio y alcance de la presente memoria descriptiva, pueden llevar a cabo cambios en los detalles, materiales y configuraciones de las formulaciones e ingredientes, que se han descrito e ilustrado en la presente memoria con el fin de explicar la naturaleza del método y las composiciones.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición polimérica de neutralización de oxígeno que comprende:

una composición polimérica no polar continua que incluye una poliolefina;

dominios de neutralización de oxígeno dispersados en la composición polimérica no polar continua, incluyendo los dominios de neutralización de oxígeno un polímero oxidable, un catalizador de metal de transición o una de sus sales, y un promotor catalítico eficaz para unirse con el oxígeno que pasa a través de la composición polimérica no polar continua, presentando los dominios de neutralización de oxígeno regiones polares dentro de la composición polimérica no polar continua; y

un agente de compatibilización polimérico en la composición polimérica no polar continua, presentando el agente de compatibilización polimérico un resto polar y un resto no polar y en cantidades eficaces para dispersar de manera uniforme los dominios de neutralización de oxígeno polares en la composición polimérica no polar continua.

2.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de la reivindicación 1, en la que la cantidad de agente de compatibilización polimérico resulta eficaz para formar los dominios de neutralización de oxígeno de tamaño de aproximadamente 15 nm a aproximadamente 10 micrómetros, y/o en la que la cantidad de agente de compatibilización polimérico resulta eficaz para formar de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 dominios de neutralización de oxígeno por cada aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 micrómetros cuadrados de la composición polimérica no polar continua.

3.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el agente de compatibilización polimérico tiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 por ciento de un resto polar injertado sobre una cadena principal polimérica no polar.

4.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de compatibilización polimérico tiene una cadena principal de poliolefina no polar y un grupo de ácido carboxílico injertado sobre la misma formando un resto polar.

5.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de compatibilización polimérico es una poliolefina injertada con anhídrido maleico, en la que opcionalmente la poliolefina injertada con anhídrido maleico incluye de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 por ciento de anhídrido maleico.

6.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero oxidable es un polímero de base con grupos alquilo de repetición sustituidos con una amida cíclica, en la que opcionalmente el polímero oxidable es polivinilpirrolidona.

7.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador de metal de transición o una de sus sales es neodecanoato de cobalto, y/o en la que el promotor catalítico es un compuesto de hidroxiamida.

8.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el promotor catalítico es n-hidroxifalimida.

9.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el promotor catalítico es un éster de una hidroxiamida eficaz para soportar temperaturas de hasta aproximadamente 230 °C.

10.- La composición polimérica de neutralización de oxígeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el promotor catalítico es un éster de hidroxiamida que incluye un derivado acetoxi de n-hidroxifalimida, en el que opcionalmente el éster de hidroxiamida incluye acetato de n-hidroxifalimida.

11.- Un método para preparar una composición polimérica de neutralización de oxígeno, comprendiendo el método:

mezclar un polímero de neutralización de oxígeno, un catalizador o una de sus sales, un mediador catalítico y un agente de compatibilización polimérico que tiene un resto polar y un resto no polar para formar uno de sus lotes maestro;

añadir el lote maestro a la composición polimérica no polar incluyendo una poliolefina para formar una poliolefina mezclada; y

someter a extrusión la poliolefina formada para formar una composición polimérica de neutralización de oxígeno que tiene regiones polares discretas del polímero de neutralización de oxígeno, el catalizador o una de sus sales y el mediador catalítico formado con una matriz polimérica no polar continua, incluyendo la poliolefina y el agente de compatibilización polimérico.

12.- El método de la reivindicación 11, en el que la mezcla del lote maestro tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C.

13.- El método de la reivindicación 11, en el que la mezcla del lote maestro y la composición polimérica no polar que incluye una poliolefina tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 220 °C.

5 14.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el lote maestro incluye de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento del polímero de neutralización de oxígeno, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento del catalizador o una de sus sales, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 por ciento del mediador catalítico, y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 del agente de compatibilización polimérico.

10 15.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la extrusión de la poliolefina mezclada para formar la composición de poliolefina de neutralización de oxígeno incluye formar una película de mono-capa que tiene un espesor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 milésimas de pulgada.

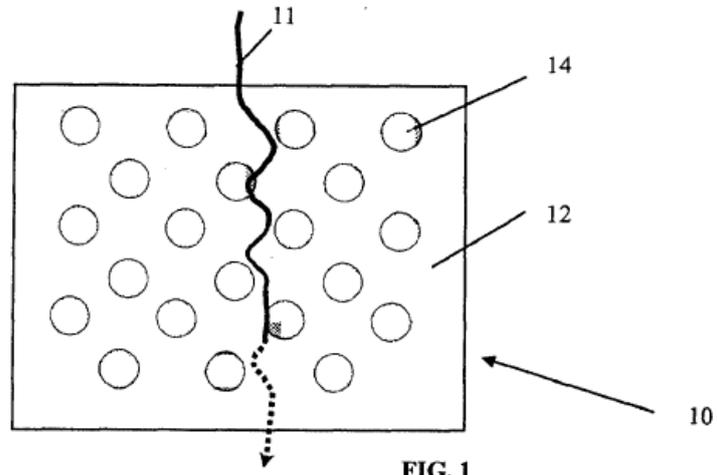


FIG. 1

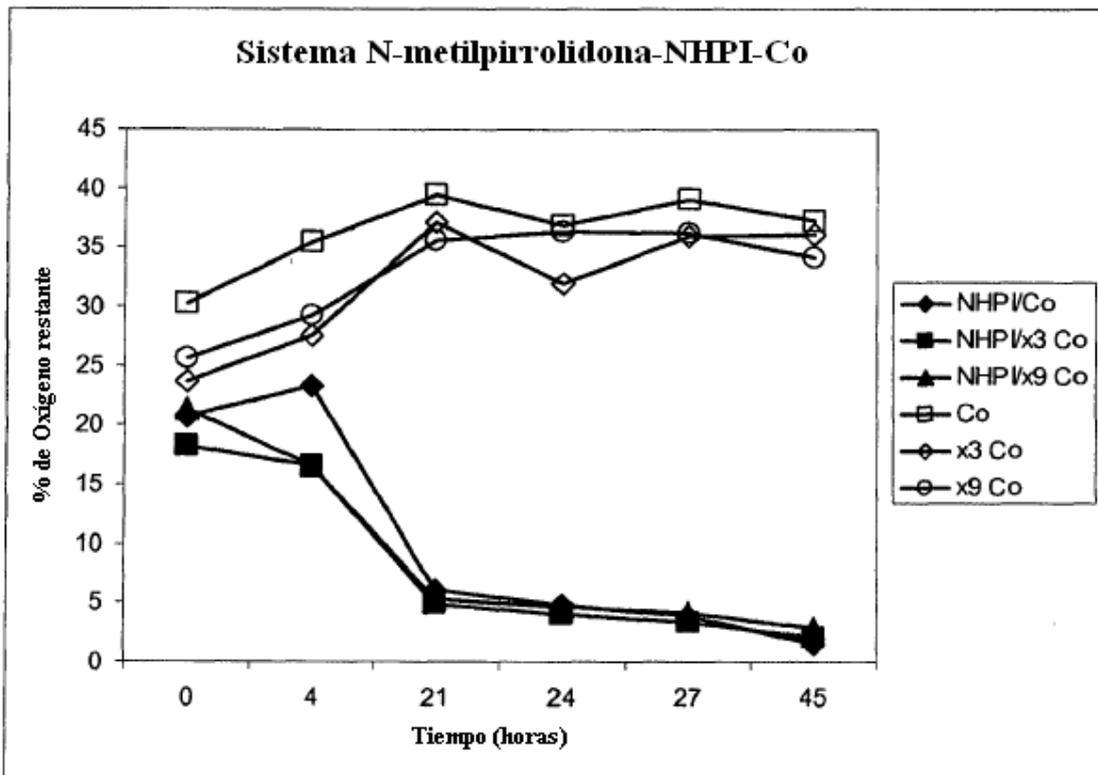
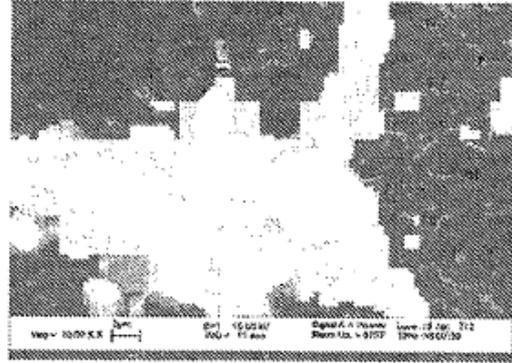


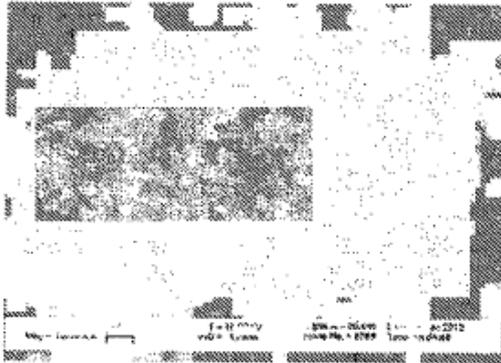
FIG. 2



#7, x10K

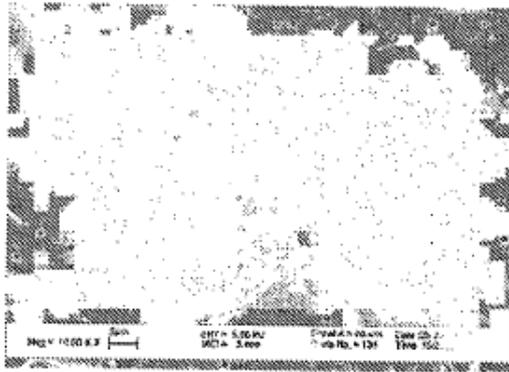


#9, x10K

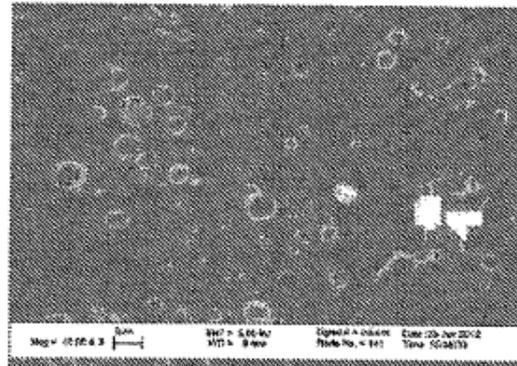


#10, x10K

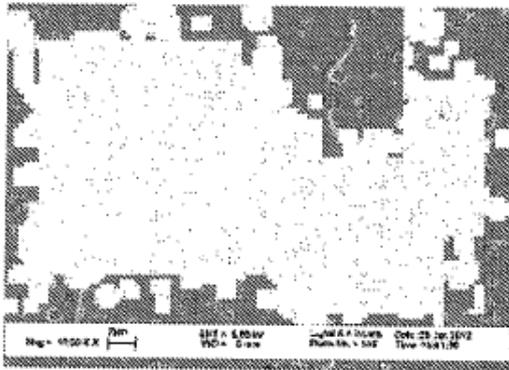
FIG. 3



#7, x10K



#9, x10K



#10, x10K

FIG. 4