

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 988**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012 E 12719433 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2691432**

54 Título: **Un sistema de barrera de dos recubrimientos que comprende poliuretano**

30 Prioridad:

29.03.2011 US 201161468649 P

31.03.2011 US 201161469914 P

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

01.06.2015

73 Titular/es:

SUN CHEMICAL B.V. (100.0%)

Leeuwendseweg 3-t

1382 LV Weesp, NL

72 Inventor/es:

KHAN, SARFARAZ AKHTAR

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 536 988 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

Un sistema de barrera de dos recubrimientos que comprende poliuretano

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a recubrimientos de barrera que pueden usarse para recubrir y conferir propiedades de barrera a una diversidad de materiales, en concreto películas usadas como envase para alimentos y productos farmacéuticos. Los recubrimientos de barrera, por ejemplo, pueden ser útiles en la formación de laminados formados adhesivamente. Los recubrimientos de barrera de la invención tienen ventajosamente la capacidad de bloquear el paso de gases, incluyendo vapor húmedo, y en este caso, pueden ser particularmente útiles para su uso en envasado, donde es deseable la prevención de la entrada de un gas o el escape de un gas fuera del envase. Los recubrimientos proporcionan ventajosamente una barrera para gas y/o vapor húmedo eficaz, especialmente en entornos de alta humedad relativa.

15 **Antecedentes**

Los materiales plásticos sintéticos se han usado desde hace tiempo para el envasado de alimentos y otros materiales que necesitan protección frente a manipulación y humedad. Sin embargo, en los últimos años, se ha apreciado que, además, muchos alimentos y otros materiales sensibles se benefician de quedar protegidos del oxígeno atmosférico y otros gases. Las películas de barrera y materiales de envasado que están destinados a reducir o inhibir la permeación de los gases, vapores, aromas y otros se han descrito extensivamente. Las composiciones de barrera comunes incluyen poliésteres, PVDC, polímeros acrílicos, poliamidas y otros. Las películas recubiertas con PVDC se usan ampliamente y presentan propiedades de barrera excelentes contra el oxígeno y el vapor húmedo, incluso a una humedad relativamente alta, mejorando de esta manera la barrera para gas de una gama de películas base con propiedades de barrera para gas por lo demás pobres.

Las películas base pueden incluir películas estiradas biaxialmente de polipropileno, nylon o polietilentereftalato (PET) y celofán entre otros. A menudo, estos sustratos pueden laminarse con otras películas y emplearse por envoltura o envasado de una diversidad de alimentos para proteger contra la salida o entrada de gas. Los sustratos metalizados se han usado también para materiales envasados debido a su excelente barrera para gas, sin embargo los inconvenientes son el coste y que tienen poca flexibilidad, lo que provoca la fractura de la capa metálica de barrera y se utilizan principalmente como una capa intermedia de una estructura laminada.

En el caso del PVDC, estos materiales de envasado se desechan como residuo doméstico no industrial desde los hogares. Desafortunadamente, cuando se incineran dan lugar a un residuo tóxico y gases peligrosos. Supone una gran preocupación los subproductos que contienen cloro que son altamente carcinogénicos. Por lo tanto, la transición a otros polímeros de barrera es altamente deseada. El alcohol polivinílico y los copolímeros tales como copolímero de alcohol etileno vinílico tienen un excelente rendimiento de barrera contra el oxígeno; sin embargo esto depende en gran medida de la humedad relativa ambiente. El rendimiento de barrera a alta humedad relativa puede mejorarse por incorporación de aditivos, agentes reticulantes tales como silanos, cationes metálicos multivalentes y cargas con forma de plaquitas, pero el rendimiento por encima del 75 % de humedad relativamente normalmente disminuye.

Para proteger los alimentos en condiciones típicas de temperatura ambiente y humedad relativa, un recubrimiento de barrera debería proporcionar por ejemplo una transmisión de oxígeno $<10 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{día}$ (OTR) a un 90 % de HR y 23 °C, y $<10 \text{ g}/\text{m}^2/\text{día}$ a HR 90 % y 38 °C respecto a transmisión de vapor húmedo (MVTR) (otros gases usados a menudo para modificar las atmósferas dentro de los envases, tales como dióxido de carbono, también son importantes). Estos recubrimientos pueden usarse como recubrimientos superficiales o pueden incluirse como parte de una estructura laminada multicapa, por ejemplo para aplicaciones de envasado de alimentos.

Recientemente, se han desarrollado recubrimientos de barrera para gas que incluyen cargas con forma de plaquitas o similares a placas para potenciar las propiedades de barrera para gas. Tales cargas con forma de plaquitas típicamente son materiales laminares inorgánicos, también denominados materiales inorgánicos estratificados y generalmente tienen una alta relación de aspecto (es decir, la relación entre la longitud y el espesor de una única "lámina" de material), por ejemplo una relación de aspecto mayor de aproximadamente 20 en su forma exfoliada, tal como entre 20 y 10.000. Los materiales laminares inorgánicos usados habitualmente tienen una relación de aspecto mayor de aproximadamente 50, por ejemplo mayor de aproximadamente 100. Los materiales laminares inorgánicos incluyen nanopartículas, especialmente arcillas en forma de nanopartículas. Una nanopartícula es una partícula que tiene al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros, es decir, menor de 100 nm. Las nanopartículas usadas como cargas con forma de plaquitas típicamente tienen un espesor máximo de menos de 10 nm, por ejemplo un espesor máximo de menos de 50 nm, tal como un espesor máximo de menos de 20 nm. Los ejemplos de materiales inorgánicos estratificados usados habitualmente incluyen caolinita, montmorillonita, atapulgita, illita, bentonita, haloisita, caolín, mica, vermiculita, tierra de diatomeas y de batán, silicato de aluminio calcinado, silicato de aluminio hidratado, silicato de aluminio y magnesio, silicato de sodio y silicato de magnesio. Los ejemplos comerciales de tales materiales laminares inorgánicos son Cloisita Na⁺ (disponible en Southern Clay), Bentone ND (disponible en

Elementis), Microlite 963 y Somasif ME100. Los expertos en la formulación de recubrimiento de barrera para gas saben bien que la inclusión de partículas con forma de plaquitas (lo que significa una alta relación de aspecto) tales como arcillas, aumenta el efecto de barrera, normalmente creando una trayectoria más tortuosa para que las moléculas de gas penetren en el recubrimiento de barrera. Estas partículas normalmente se clasifican como nanopartículas, que actualmente atraen mucha atención particularmente con respecto a su toxicología e idoneidad para componentes de envasado de alimentos. Adicionalmente, aunque se observan a menudo mejoras en las propiedades de barrera para gas, las resistencias de enlace del laminado a menudo son reducidas.

Se han usado poliuretanos para impresión, recubrimiento y similares durante muchos años. En la conversión de envasado, generalmente hay cuatro tipos de poliuretanos usados hoy en día.

- La primera es un "aducto" de poliuretano de bajo peso molecular promedio en número (5000-25000) basado en un diisocianato y un diol/triol de cadena larga (por ejemplo, PPG 1000, 1500, 2000; o PTMO 1000, 2000 etc.), que es soluble en disolventes orgánicos. Este tipo de polímero no forma una película seca por sí mismo y es útil para plastificar resinas más quebradizas y más duras tal como nitrocelulosa o propionato de celulosa, conduciendo una mejor adhesión y flexibilidad a las películas formadas.
- La segunda categoría son los poliuretanos elastoméricos solubles en disolventes orgánicos y que normalmente están basados en una combinación de diisocianatos y polioles elegidos para conferir dominios de segmento duro y blando, que hacen al polímero un formador de película seca y típicamente usado en una forma mínimamente modificada para aplicaciones de tinta de laminación. No es necesario o de hecho práctico incorporar grupos ácidos en la estructura básica de poliuretanos solubles en disolvente, ya que la modificación se ha usado únicamente con el fin de conseguir estabilidad en sistemas acuosos hasta ahora.
- La tercera categoría es poliuretano acuoso. Para dispersar poliuretanos en agua, es necesario incorporar un mecanismo de dispersión, puesto que los polímeros de poliuretano útiles son insolubles en agua. La manera más común de conseguir esto es incorporando un grupo ácido neutralizable u otro grupo hidrófilo aniónico. Los poliuretanos acuosos comerciales a menudo se neutralizan con aminas tales como trietilamina, lo que facilita la neutralización de los grupos carboxilo ayudando a la dispersión durante las prolongaciones de cadena. Se encontró que las dispersiones de poliuretano acuosas se secaban lentamente y tras el análisis de las películas impresas por cromatografía de gas del análisis del espacio de cabeza, se detectó trietilamina retenida por encima de 10 ppb. Aunque el límite de migración específico permisible se espera que aumente a 50 ppb, este límite puede superarse bien a mayores pesos de película y velocidades de prensa más rápidas. Aunque puede ser posible sustituir esta amina por otras aminas volátiles, la velocidad de secado de tales recubrimientos típicamente es más lenta que la de los poliuretanos solubles en disolvente, que es importante para la velocidad de recubrimiento y la capacidad de producción.
- La cuarta categoría son poliuretanos estabilizados estéricamente que están disponibles en agua, aunque no son adecuados para operaciones de impresión y recubrimiento.

El uso de poliuretanos para aplicaciones de barrera se ha acelerado los últimos 15 años con varias compañías tales como PPG, Mitsubishi y Mitsui, y todas ellas informaron que habían desarrollado poliuretanos de barrera. Sin embargo, después de evaluar estos sistemas, por ejemplo WPB 341 de Mitsui, se encontró que aunque el rendimiento es prometedor, fallan a la hora de presentar una alta barrera para gas y vapor húmedo en condiciones de alta humedad, ya sea como impresión superficial o en una estructura laminada. Para conseguir buenas propiedades de barrera para gas y/o humedad usando recubrimientos de resina de poliuretano, ha sido necesario incluir una carga inorgánica en la composición de recubrimiento, para tratar la superficie de la película base, por ejemplo con una capa de óxido metálico o usar una película metalizada.

Los documentos US 2005/0084686 A1 (Mitsui) y EP 1 674 529 A1 (Mitsui y Futamura) y US 6.569.533 B1 (Mitsui) son ejemplos de recubrimientos de barrera para gas acuosos que incluyen resinas de poliuretano dispersadas y materiales inorgánicos estratificados. Las dispersiones acuosas de poliuretano se preparan a partir de un prepolímero de poliuretano soluble en disolvente orgánico, que incluye un grupo dispersante ácido, tal como un grupo ácido carboxílico. El prepolímero se prepara haciendo reaccionar un isocianato, poliol, polihidroxácido en un disolvente orgánico, tal como metiletil cetona o acetona. El prepolímero se emulsiona después y se hace reaccionar con una diamina u otro prolongador de cadena para formar una composición de recubrimiento acuosa. Las resinas de poliuretano dispersadas de los documentos US 2005/0084686 A1 y EP 1 674 529 A1 tienen una concentración de grupo uretano y urea del 25 al 60 % en peso y un valor de ácido de 5 a 100 mg KOH/g. Se prepara un sistema de un recubrimiento usando el poliuretano dispersado en una carga inorgánica exfoliada, tal como mica sintética ME100 o montmorillonita y un compuesto de poliamina o un agente de acoplamiento de silano. Se informa que el sistema de un recubrimiento proporciona una barrera para gas alta ya sea como un recubrimiento superficial o dentro de una estructura laminada. El poliuretano sin ningún ME100 o montmorillonita es inadecuado como una barrera para gas o vapor húmedo, por ejemplo para envasado de alimentos o sustitución adecuada para PVDC.

El documento US 2008/0070043 A1 (Toray) presenta una composición de resina de barrera para gas que comprende (A) un polímero, por ejemplo un poliuretano, y (B) un compuesto orgánico, por ejemplo urea, ambos (A) y (B) contienen un grupo funcional con hidrógenos activos y/o un grupo funcional polar con un heteroátomo. Para conseguir buenas propiedades de barrera para gas o vapor de agua, es necesario aplicar una capa inorgánica, tal como una capa de óxido metálico, por ejemplo una superficie evaporada con alúmina, a la película base por debajo

de la composición de resina de barrera para gas.

Los cationes metálicos multivalentes se han utilizado extensivamente con poliuretanos ya sea *in situ* con la misma capa de recubrimiento que el poliuretano o como un recubrimiento diferente, ya sea por encima o por debajo del recubrimiento que contiene poliuretano, en un sistema de recubrimiento multicapa. En estos recubrimientos, la función del catión metálico es iniciar la reacción de curado de un poliol o poliamina o una combinación de los mismos con un poliisocianato para suministrar propiedades específicas, tales como endurecimiento o brillo y acelerar los tiempos de curado. También se ha informado que los cationes metálicos multivalentes usados como un recubrimiento diferente mejoran la dureza de los poliuretanos. El documento US 7.655.718 B2 (Ecolab Inc.) es un ejemplo de los cationes metálicos usados para iniciar o potenciar la formación de poliuretanos a partir de isocianatos y polioles. Este documento describe el uso de iniciadores de sal catiónica de cinc para inicializar o potenciar el curado de poliuretanos en recubrimientos para suelo, por ejemplo añadiendo carbonato de cinc y amonio a una composición de precursores de poliuretano autoendurecible que incluye un poliol o poliamida y un poliisocianato. Como alternativa, el carbonato de cinc u otro iniciador para endurecer el poliuretano puede estar presente en un sub-recubrimiento sin isocianato, que es un recubrimiento diferente que el que contiene el poliuretano. Los poliuretanos del documento US 7.655.718 B2 no contienen grupos funcionales ácido.

El documento US 5.912.298 (Yuho Chemicals Inc.) y el documento US 5.319.018 (Rohm y Hass) presentan composiciones de recubrimiento para suelo que comprenden polímeros que contienen ácido y reticulantes de catión metálico para su uso como un sistema de recubrimiento de un solo recubrimiento, en el que el polímero y los reticulantes se mezclan antes de su aplicación al sustrato.

Los sistemas de un solo recubrimiento que incluyen tanto polímeros reactivos que incluyen grupos funcionales ácido como reticulantes de catión metálico necesitan reaccionar de forma relativamente lenta, de lo contrario la gelificación del recubrimiento ocurrirá antes de la aplicación. A menudo es poco práctico usar composiciones de reacción lentas como capas de barrera en envasado aplicado por aplicaciones de impresión y recubrimiento cuando es deseable un curado rápido. Además, una vez mezcladas, las composiciones de recubrimiento tienen una vida útil limitada antes de que ocurra la gelificación. De esta manera, es necesario usar composiciones de recubrimiento a suministrar como un sistema en dos paquetes en el que los polímeros reactivos que incluyen grupos funcionales ácido y reticulantes de catión metálico se mantienen separados hasta que es necesario, momento en el cual se prepara un lote de composición de recubrimiento. A menudo hay una cantidad significativa de residuos asociada con los sistemas de dos paquetes, puesto que es necesario preparar un exceso de composición de recubrimiento, el resto de la cual no puede almacenarse para un uso posterior. El documento WO 2010/129028 A1 (Inmat) desvela un sistema de un recubrimiento en el que el recubrimiento comprende (a) una resina de matriz funcionalizada anióticamente, dispersada como una primera dispersión acuosa; (b) una segunda dispersión acuosa que comprende una carga mineral con forma de plaquitas dispersada, que opcionalmente contiene uno o más aditivos; (c) un agente de reticulación de catión metálico multivalente añadido a al menos una de dicha primera o dicha segunda dispersiones y (d) mezclar la primera y segunda dispersiones acuosas para formar el sistema compuesto de un recubrimiento. El documento WO 2005/093000 A1 (PPG) desvela un recubrimiento de barrera que comprende una dispersión acuosa de un poliuretano que comprende al menos un 30 % en peso de un material aromático meta-sustituido. Las composiciones de recubrimiento de barrera pueden comprender reticulantes que hacen a los recubrimientos termoestables. Se informa que los reticulantes adecuados incluyen carbodiimidas, aminoplastos, aziridinas, carbonato de cinc/zirconio y amonio e isocianatos. Las buenas propiedades de barrera de la película recubierta se confieren mediante el uso de cargas inorgánicas, por ejemplo vermiculita, mica, arcillas tales como microlite 923 y 963.

El documento EP 2 172 500 A1 (Mitsubishi) desvela una composición de resina de poliuretano de un recubrimiento que incluye un compuesto de hidrógeno activo que tiene grupos hidroxilo. La composición de resina puede incluir un catión de metal de transición para promover una reacción de oxidación de los grupos metileno para conseguir una función de absorción de oxígeno.

El tratamiento de los recubrimientos de barrera para gas que incluyen polímeros que comprenden grupos ácido con una composición que incluye iones metálicos multivalentes se ha empleado previamente para potenciar las propiedades del recubrimiento de barrera. Sin embargo, se ha requerido una carga mineral con forma de plaquitas para conseguir buen rendimiento de barrera. Por ejemplo, el documento WO 2010/129032 A1 (Inmat) desvela una película de barrera para gas que comprende una resina de matriz y una carga con forma de plaquitas. La película formada después se trata superficialmente con un agente de reticulación de catión metálico multivalente para estabilizar la película de barrera frente a los efectos de la humedad, que potencialmente puede reducir el rendimiento de la barrera. La resina de matriz es un polímero emulsionable con agua que incluye sales de grupos ácidos. Aunque la divulgación del documento WO 2010/129032 A1 fundamentalmente está dirigida al uso de sulfopoliésteres, se menciona un amplio intervalo de polímeros posibles, incluyendo poliuretanos. El documento US 2010/0136350 A1 (Kureha) desvela una estructura multicapa de barrera para gas que tiene una capa (A) que incluye un polímero de ácido policarboxílico y un compuesto que contiene silicio, derivados de un agente de acoplamiento de silano, y la capa (B) incluye compuestos metálicos multivalentes, por ejemplo un compuesto de cinc. Se informa que un sistema de dos recubrimientos en el que un catión metálico polivalente está recubierto sobre un polímero de ácido policarboxílico proporciona una barrera para gas. Sin embargo, la barrera para gas solamente se consigue

suficientemente en presencia de un agente de acoplamiento de silano, tal como tetrametoxisilano o aminopropiltrimetoxisilano, que se añade el polímero de ácido policarboxílico como parte del primer recubrimiento. La ausencia de un agente de acoplamiento de silano da como resultado una disminución de la barrera para gas incluso en presencia de un catión metálico polivalente como un segundo recubrimiento.

5

Sumario de la invención

Los presentes inventores han encontrado que en un sistema de barrera para gas y vapor húmedo de dos recubrimientos que incluye: (1) un primer recubrimiento que contiene un poliuretano; y (2) un segundo recubrimiento que contiene un reticulante de catión metálico multivalente, los dos recubrimientos producen un efecto sinérgico. Las propiedades de barrera del recubrimiento que contiene poliuretano se potencian por presencia de un segundo recubrimiento que contiene un reticulante de catión metálico multivalente. Una barrera para gas y vapor húmedo superior puede conseguirse ventajosamente a un bajo peso de película y sin necesidad de las cargas de material laminar inorgánico típicamente empleadas para mejorar las propiedades de barrera. Ventajosamente, el poliuretano incluye grupos ácido, por ejemplo incorporados en la estructura básica del poliuretano. Se ha encontrado que los grupos ácido pueden utilizarse como grupos funcionales para reacción con reticulantes adecuados tales como cationes metálicos polivalentes. La reticulación da como resultado recubrimientos que presentan buenas propiedades de barrera para gas y vapor húmedo sin necesidad de incluir material laminar inorgánicos. Los presentes inventores han previsto adicionalmente un nuevo método para preparar recubrimientos de barrera en los que una composición de recubrimiento que comprende una resina de poliuretano se aplica a un sustrato para proporcionar una primera capa de recubrimiento. Posteriormente, se aplica una segunda composición de recubrimiento que comprende un agente reticulante de catión metálico multivalente sobre el primer recubrimiento. Las resinas de poliuretano forman ventajosamente una plantilla para la quelación de reticulantes, que potencia las propiedades de barrera del sistema de recubrimiento de dos recubrimientos. El poliuretano puede aplicarse como una dispersión acuosa o como una solución en un disolvente orgánico.

En un primer aspecto, la invención proporciona un sistema de barrera de dos recubrimientos que comprende un primer recubrimiento que comprende un poliuretano y un segundo recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente. Ventajosamente, el primer recubrimiento es una dispersión de poliuretano en agua o una mezcla acuosa que contiene un disolvente miscible en agua. Típicamente, la dispersión en agua o una mezcla acuosa es una dispersión de una resina de poliuretano neutralizada. Opcionalmente, el primer recubrimiento comprende un agente neutralizante. Como alternativa, el sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención puede comprender: un primer recubrimiento que comprende una solución de resina de poliuretano en un disolvente orgánico, y un segundo recubrimiento que comprende un agente reticulante de catión metálico multivalente. Por ejemplo, el sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención puede comprender: un primer recubrimiento que comprende una dispersión de poliuretano en un disolvente acuoso o miscible en agua o una solución de poliuretano en un disolvente orgánico, y un segundo recubrimiento que comprende un agente reticulante de catión metálico multivalente. Ventajosamente, al menos un 10 % en peso del poliuretano está formado por grupos uretano (-NH-C(O)-O-) y grupos urea (-NH-C(O)-NH-), si están presentes. Ventajosamente, la resina de poliuretano incluye grupos funcionales ácidos, por ejemplo como grupos ácido colgantes fijados a la estructura básica del poliuretano. El sistema de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención proporciona ventajosamente una velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de HR y 23 °C no mayor de 8 cm³/m²/día y/o una velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % de HR y 38 °C no mayor de 15 g/m²/día, cuando el primer recubrimiento se aplica a un peso de recubrimiento no mayor de 12 g/m² a un sustrato, tal como una película de PET orientada biaxialmente tratada superficialmente por tratamiento corona de 12 µm de espesor.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para preparar una capa de barrera que comprende la etapa de aplicar una composición de recubrimiento que comprende un agente reticulante de catión metálico multivalente sobre un recubrimiento que comprende un poliuretano. Ventajosamente, al menos un 10 % en peso del poliuretano está constituido de grupos uretano y urea, si están presentes. Ventajosamente, el poliuretano incluye grupos funcionales ácidos. El poliuretano ventajosamente es una resina de poliuretano dispersable en agua y/o una resina de poliuretano soluble en disolvente. El método del segundo aspecto de la invención, por ejemplo, puede usar el sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención, comprendiendo el segundo recubrimiento el catión metálico multivalente aplicado sobre el primer recubrimiento en un sustrato. El método del segundo aspecto de la invención, por ejemplo, puede usarse para potenciar las propiedades de barrera de un recubrimiento que comprende una resina de poliuretano, tal como un poliuretano dispersable en agua o soluble en disolvente. El método del segundo aspecto de la invención puede incluir opcionalmente una etapa adicional de aplicar un primer recubrimiento del primer aspecto de la invención sobre un sustrato y, opcionalmente, curar la composición de recubrimiento. Por ejemplo, el método del segundo aspecto de la invención puede incluir además la etapa de aplicar una dispersión de poliuretano en un disolvente acuoso o miscible en agua, o una solución de resina de poliuretano en un disolvente orgánico sobre un sustrato para formar un recubrimiento que contienen poliuretano.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una capa de barrera que incluye el producto de combinar una resina de poliuretano y un agente de reticulación de catión metálico multivalente. Por ejemplo, la invención proporciona una capa de barrera combinando el producto de hacer reaccionar un poliuretano dispersable en agua, en el que al

menos un 10 % en peso del poliuretano dispersado en agua está constituido por grupos uretano y grupos urea, si están presentes, y un catión metálico multivalente; o combinando el producto de reacción de un poliuretano dispersable soluble en disolvente que contiene grupos funcionales ácido, y un catión metálico multivalente. La capa de barrera del tercer aspecto de la invención, por ejemplo, puede prepararse a partir del sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención o prepararse de acuerdo con el método del segundo aspecto de la invención. La resina de poliuretano presente en la capa de barrera del tercer aspecto de la invención es como se ha definido ventajosamente para el primer aspecto de la invención.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un material de barrera que incluye una resina de poliuretano, sobre un sustrato, por ejemplo una película polimérica. La capa de barrera presente en el material de barrera del cuarto aspecto de la invención, por ejemplo, puede ser la capa de barrera del tercer aspecto de la invención. Ventajosamente, la capa de barrera no incluye sustancialmente un material de carga laminar inorgánica, tal como menos de aproximadamente el 5 % en peso de material de carga laminar inorgánica. El material de barrera, por ejemplo, puede incluirse en un laminado. El material de barrera del cuarto aspecto de la invención, por ejemplo, puede incorporarse en un material de envasado, por ejemplo en un laminado.

En un quinto aspecto, la invención proporciona una composición de recubrimiento adecuada para su uso como el primer recubrimiento del sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención. La composición de recubrimiento del quinto aspecto de la invención comprende ventajosamente una solución de una resina de poliuretano que incluye grupos funcionales ácido en un disolvente orgánico. La composición de recubrimiento opcionalmente incluye además uno o más, preferentemente al menos un plastificante, resinas adicionales, dispersante, tensioactivo, reblandecedor, estabilizador, agente antibloqueo, agente formador de película, adherente y promotor de adhesión.

En un sexto aspecto, la invención proporciona el uso de un catión metálico multivalente para potenciar las propiedades de barrera de una capa de barrera que comprende la resina de poliuretano como se ha definido en el primer aspecto de la invención, comprendiendo el uso la etapa de aplicar una composición de recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente sobre una capa de recubrimiento que comprende la resina de poliuretano.

En un séptimo aspecto la invención proporciona un sistema para potenciar las propiedades de barrera de una capa de recubrimiento que comprende una resina de poliuretano aplicada sobre un sustrato de acuerdo con la fórmula $A/(B.C) > 2$, en la que:

A = la velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR en $g/m^2/día$ para la capa de recubrimiento;

B = la velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR en $g/m^2/día$ para una capa de barrera que incluye un reticulante de catión metálico multivalente aplicado sobre la capa de recubrimiento; y

C = un peso de recubrimiento en g/m^2 (en seco) de la capa de recubrimiento.

Se ha descubierto que no hay necesidad de añadir cargas de material laminar inorgánicas tales como arcillas, a los sistemas de la presente invención para obtener capas de barrera con buenas propiedades de barrera. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se postula que el volumen libre dentro del área polimérica se reduce significativamente para el efecto combinado de reticulación del poliuretano y quelación de los cationes metálicos polivalentes a la estructura básica del poliuretano. En las capas de barrera de la invención, se fuerza una molécula de penetración a difundirse a través de la red de poliuretano/catión metálico polivalente a lo largo de una trayectoria tortuosa, que para el fin de esta invención reduce significativamente la permeabilidad de los recubrimientos a gas y humedad.

Descripción detallada de la invención

Poliuretanos

El término "poliuretano" se refiere a un polímero que comprende múltiples uniones uretano (-NH-C(O)-O-) dentro de la estructura básica y, opcionalmente, uniones urea (NH-C(O)-NH-) en la estructura básica. Los poliuretanos que incluyen uniones urea además de uniones uretano en ocasiones se denominan en la técnica "poliuretanoúreas". El término "poliuretano" como se usa en este documento generalmente abarca tanto poliuretanos como poliuretanoúreas. Típicamente, el número de uniones urea, cuando están presentes, es menor que el número de uniones uretano en los poliuretanos de la invención. El poliuretano de la invención puede que no incluya uniones urea en algunas realizaciones.

Ventajosamente, al menos el 10 % en peso del poliuretano presente en los recubrimientos del primer aspecto y segundo aspecto de la invención está constituido de grupos uretano y grupos urea, si están presentes. Típicamente, los grupos uretano y urea totales constituyen del 20 al 65 % en peso del poliuretano. Ventajosamente, del 20 al 45 % en peso de la resina de poliuretano de la invención, especialmente del 25 al 40 % en peso de la resina de

poliuretano de la invención está constituido de grupos uretano y urea. Se ha descubierto que las resinas de poliuretano que tienen una buena proporción de grupos uretano y urea descritas en este documento reaccionan rápidamente con reticulantes de catión metálico. Por consiguiente, son adecuadas para su uso en el sistema de dos recubrimientos de la invención, ocurriendo la reticulación inmediatamente después de la aplicación de una capa de recubrimiento que comprende las resinas de poliuretano descritas anteriormente. A diferencia de esto último, la reacción de las resinas de poliuretano usadas en sistemas de recubrimiento de dos paquetes de la técnica anterior, donde el poliuretano y el reticulante se combinan antes de la aplicación a un sustrato, es mucho más lenta.

Preferentemente, el poliuretano es dispersable en agua o soluble en disolvente. Un poliuretano dispersable en agua es una resina de poliuretano que, cuando se neutraliza, forma una dispersión estable en agua o un disolvente miscible en agua, especialmente una dispersión estable en agua. El disolvente miscible en agua puede ser entonces una combinación de disolventes, por ejemplo una combinación de disolventes orgánicos polares tales como alcoholes, especialmente metanol, etanol y propanol. La combinación de disolventes miscibles en agua ventajosamente incluye agua. Preferentemente, el disolvente miscible en agua es una mezcla acuosa que incluye agua y al menos un disolvente miscible en agua. Por ejemplo, el disolvente miscible en agua puede ser una mezcla de agua y un alcohol tal como etanol. Ventajosamente, la resina de poliuretano usada en la invención forma una dispersión estable a un nivel de al menos 5 g/l en un disolvente miscible en agua a 25 °C. Preferentemente, al menos 5 g/l de la resina de poliuretano dispersable en agua forma una dispersión estable en agua a 25 °C, por ejemplo al menos 20 g/l de la resina de poliuretano dispersable en agua forma una dispersión estable en agua a 25 °C. Una dispersión se considera estable si el poliuretano permanece dispersado en la fase continua durante al menos 7 días. La dispersión preferentemente es un coloide con un disolvente acuoso o miscible en agua como la fase continua y el poliuretano como la fase dispersada. La dispersión puede ser una emulsión en la que la fase dispersada de poliuretano es un sólido.

Una resina de poliuretano soluble en disolvente es una resina que se disuelve en un disolvente orgánico o una combinación de disolventes orgánicos, tales como cetonas, ésteres, alcoholes y mezclas de los mismos. Típicamente, la resina de poliuretano soluble en disolvente se disuelve en un disolvente orgánico que no es miscible en agua. Preferentemente, la resina de poliuretano soluble en disolvente es soluble en metil etil cetona o una mezcla de metil etil cetona y acetato de etilo, por ejemplo una mezcla 1:1 de metil etil cetona y acetato de etilo. Ventajosamente, la resina de poliuretano usada en la invención tiene una solubilidad de al menos 5 g/l en un disolvente orgánico o una combinación de disolventes orgánicos a 25 °C. Preferentemente, la resina de poliuretano usada en la invención tiene una solubilidad de al menos 5 g/l en metil etil cetona/acetato de etilo 1:1 a 25 °C, por ejemplo una solubilidad de al menos 20 g/l en metil etil cetona/acetato de etilo 1:1. Las resinas de poliuretano usadas en la invención típicamente tienen una solubilidad de 100 g/l o mayor en metil etil cetona/acetato de etilo 1:1 a 25 °C, por ejemplo una solubilidad de 400 a 500 g/l o mayor en metil etil cetona/acetato de etilo 1:1 a 25 °C.

El polímero de poliuretano usado en la invención típicamente incorpora grupos ácido en la estructura básica del polímero, por ejemplo como grupos colgantes en la cadena de poliuretano. Puede utilizarse cualquier poliuretano con una estructura básica que lleve funcionalidad ácida, tal como un grupo carboxilado, sulfonato y fosfonato colgantes con propiedades de barrera para gas y/o vapor húmedo innatas. Los grupos ácido, ventajosamente, pueden utilizarse como grupos funcionales para reacción con agentes reticulantes, especialmente cationes metálicos polivalentes. Los grupos ácidos colgante presentes en las resinas de poliuretano de la invención, por ejemplo, pueden seleccionarse entre grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico y grupos ácido fosfónico, especialmente grupos carboxilo, ya sea como ácidos libres o en forma de sal. En poliuretanos dispersables en agua, cualquier grupo ácido se neutraliza preferentemente y están presentes en forma de sal. Se ha encontrado que las resinas de poliuretano que incluyen grupos ácido carboxílico como los grupos funcionales ácidos colgantes, preferentemente en forma de grupos carboxilato, son particularmente adecuadas para su uso en recubrimientos de la invención.

Preferentemente, los poliuretanos solubles en disolvente incluyen grupos funcionales ácidos, por ejemplo como grupos ácido colgantes fijados a la estructura básica del poliuretano. Los presentes inventores han descubierto que cuando los grupos ácido se incorporan en la estructura básica de los poliuretanos solubles en disolvente, pueden utilizarse como grupos funcionales para reacción con reticulantes adecuados, tales como por ejemplo cationes metálicos polivalentes.

Para aumentar la dispersabilidad de una resina de poliuretano en agua, los grupos ácido presentes en la estructura básica del polímero pueden neutralizarse. Las resinas de poliuretano dispersables en agua de la invención, tales como aquellas presentes en soluciones acuosas, típicamente son resinas neutralizadas. Típicamente, al menos un 80 % de los grupos ácidos se neutralizan y están presentes en forma de sal. Ventajosamente, sustancialmente todos los grupos ácidos están en forma de sal, por ejemplo al menos un 90 %, especialmente al menos un 95 % están en forma de sal. El poliuretano puede opcionalmente incluir formas de sal metálica de los grupos ácidos tales como sales metálicas del Grupo 1, por ejemplo sales de litio, sodio o potasio o sales de amina, por ejemplo sales de trietilamina o de amonio.

El peso molecular promedio en número (M_n) del poliuretano usado en la invención típicamente está en el intervalo de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.000.000, por ejemplo de aproximadamente 800 a aproximadamente 200.000, especialmente de aproximadamente 800 a aproximadamente 100.000.

Típicamente, el poliuretano de la invención tiene un número de ácido de 2 a 140 mg KOH/g. Ventajosamente, el valor de ácido del poliuretano es al menos aproximadamente 5, por ejemplo al menos aproximadamente 10 tal como al menos aproximadamente 15, especialmente al menos aproximadamente 16 mg KOH/g. Ventajosamente, el valor de ácido del poliuretano no es mayor de aproximadamente 10, por ejemplo no mayor de aproximadamente 70, tal como no mayor de aproximadamente 60, especialmente no mayor de aproximadamente 50, más especialmente no mayor de aproximadamente 30 mg KOH/g. Por ejemplo, el valor de ácido del poliuretano está en el intervalo de 10 a 70 mg KOH/g especialmente de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 mg KOH/g. Los números de ácido típicamente se miden usando ASTM D 974. El valor de ácido del poliuretano usado en la invención puede seleccionarse dentro del intervalo en el que puede conferirse dispersabilidad de agua al poliuretano.

Preparación de los poliuretanos

Los principales componentes de la resina de poliuretano pueden formarse de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, aunque sin limitación, haciendo reaccionar, por ejemplo calentando isocianatos con polioles y, opcionalmente, compuestos de amina. La mezcla de reacción típicamente incluye polioles funcionalizados que incluyen grupos funcionales además de grupos hidroxilo que posibilitan que se incorporen grupos polares y/o grupos ácidos en la estructura básica del poliuretano. Para que el poliuretano sea dispersable en agua, la mezcla de reacción típicamente incluye un componente dispersante que aumenta la dispersabilidad en agua del poliuretano. El componente dispersante típicamente es un poliol funcionalizado, tal como un polihidroxiácido, que posibilita que los grupos funcionales polares, tales como grupos funcionales ácidos, se introduzcan en el poliuretano potenciando de esta manera la polaridad del polímero. Para que el poliuretano participe en las reacciones de reticulación, la mezcla de reacción ventajosamente incluye un componente reticulante reactivo. Típicamente, se incorpora una funcionalidad ácido en el poliuretano para proporcionar grupos que participan en las reacciones de reticulación, por ejemplo con cationes metálicos multivalentes. El componente reticulante típicamente es un polihidroxiácido, aunque pueden usarse otros polioles o poliaminas que incluyen grupos reactivos como componente reticulante. Preferentemente, el componente dispersante y/o el componente reticulante posibilitan que los grupos funcionales ácidos se incorporen en el polímero. Como alternativa, un poliuretano sin funcionalidad ácido podría modificarse para tener la funcionalidad ácido insertada, por ejemplo por retirada de un grupo protector de un grupo funcional ácido enmascarado, tal como por hidrólisis de un éster. Se ha encontrado que el uso de un polihidroxiácido, es decir, un poliol que incluye un grupo funcional ácido, en la mezcla de reacción es una manera particularmente eficaz de introducir grupos ácido en un poliuretano, aumentando de esta manera su polaridad y/o proporcionando grupos reactivos que pueden participar en reacciones de reticulación.

La resina de poliuretano, por ejemplo, puede formarse combinando (A) un isocianato con (B) un polihidroxiácido, por ejemplo, hasta que se consigue el equivalente de NCO deseado, por ejemplo hasta que se consigue un valor de isocianato de aproximadamente 0,076 equivalentes molares. La mezcla de reacción, opcionalmente, puede comprender además (C) un componente de poliol y/o (D) un agente de prolongación de cadena. El ejemplo de agente de prolongación de cadena incluye aminas, tales como diaminas. Los grupos NCO no reaccionados pueden permanecer para permitir la reacción adicional con prolongadores de cadena. Las resinas de poliuretano de la invención, por ejemplo, pueden prepararse por reacción de lo siguiente: (A) un compuesto de poliisocianato; (B) un polihidroxiácido y (C) un compuesto de poliol. El compuesto de poliol (C) no incluye polioles que incluyen grupos funcionales además de grupos hidroxilo. Opcionalmente, al menos un poliol presente en la mezcla de reacción carece de un grupo funcional ácido. De esta manera, las resinas de poliuretano de la invención, por ejemplo, pueden prepararse por reacción de lo siguiente: (A) un compuesto de poliisocianato; (B) un polihidroxiácido; y (C) un componente de poliol que incluye uno o más compuestos de poliol que carecen de un grupo funcional ácido. La concentración de los grupos funcionales ácido en el poliuretano, por ejemplo, puede controlarse seleccionando un equilibrio apropiado de (B) polihidroxiácidos y (C) polioles que carecen de grupos funcionales ácido. El poliuretano en el primer recubrimiento del primer aspecto de la invención típicamente es el producto de reacción de uno o más diisocianatos, dos o más polioles y, opcionalmente, uno o más prolongadores de cadena de amina, en el que al menos uno de los polioles es un polihidroxiácido (que funciona como un componente dispersante) y al menos uno de los polioles carece de un grupo funcional ácido. Ventajosamente, la relación de (C) polioles que carecen de una funcionalidad ácido a (B) polihidroxiácidos está en el intervalo de 1:5 a 5:1, especialmente en el intervalo de 1:4 a 4:1, por ejemplo en el intervalo de 1:4 a 1:1.

En una realización del primer aspecto de la invención, la presente invención proporciona una barrera para gas y vapor húmedo que comprende un sistema de 2 recubrimientos de un primer recubrimiento de una dispersión de poliuretano basada en agua, que tiene un contenido de grupo uretano y urea no menor del 10 % en peso, una concentración total preferida de grupos entre el 20-65 %) preparados haciendo reaccionar un alifático, un aromático o combinaciones de los mismos y un diisocianato con un poliol y un componente dispersante (por ejemplo, un grupo ácido).

La resina de poliuretano adecuada para su uso en el sistema de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención, el método del segundo aspecto de la invención y la capa de barrera del cuarto aspecto de la invención se obtiene ventajosamente haciendo reaccionar (i) un compuesto de poliisocianato; (ii) un ácido polihidroxicarboxílico; (iii) un poliol C₂-C₁₂; y opcionalmente (iv) un prolongador de cadena de amina. Ventajosamente, el compuesto de poliisocianato (i) es un poliisocianato alifático o alicíclico aromático y preferentemente al menos un 30 % en peso del

contenido de poliisocianato total son poliisocianatos cíclicos. Ventajosamente, al menos un 90 % en peso de los polioles presentes son polioles C₂-C₁₂. Ventajosamente, el prolongador de cadena es al menos uno de amoniaco, un derivado de amoniaco, una diamina, hidrazina o un derivado de hidrazina. Los poliuretanos particularmente adecuados para su uso en la invención se describen en el documento EP 1 674 529 A1, cuyo contenido se incorpora en este documento por referencia. Por ejemplo, las resinas de la presente invención incluyen aquellas descritas en los párrafos [0016] a [0046] del documento EP 1 674 529 A1 y las resinas dispersables en agua PUD1, PUD2, PUD3 y PUD4 descritas en los párrafos [0072] a [0075] de ese documento. Las resinas de poliuretano solubles en disolvente particularmente adecuadas para su uso en la invención se describen en el documento US 2005/0084686, cuyo contenido se incorpora en este documento por referencia. Por ejemplo, las resinas de la presente invención incluyen aquellas descritas en los párrafos [0024] a [0038] del documento US 2005/0084686 A1 y los prepolímeros solubles en disolvente, por ejemplo las resinas PUD1, PUD2, PUD3 y PUD4 descritas en los párrafos [0066] a [0073] de ese documento.

La síntesis o producción de poliuretanos no está limitada a un proceso específico y debería ser familiar para los expertos en la materia. Puede emplearse las técnicas comunes para producir una resina de poliuretano tales como los enfoques de acetona, acetonitrilo y metiletil cetona o un enfoque de prepolímero. La reacción de (A) un compuesto de isocianato; (B) un polihidroxiácido; (C) y si fuera necesario un compuesto de polioliol, típicamente tiene lugar en una atmósfera inerte y en un disolvente inerte que debería ser preferentemente un disolvente orgánico soluble en agua, produce un prepolímero que tiene grupos isocianato terminales. El prepolímero preferentemente se neutraliza con un agente neutralizante y se dispersa o disuelve en un medio acuoso y se prolonga su cadena. En esta etapa del proceso, el agente neutralizante, tal como amoniaco, puede servir simultáneamente como el agente de bloqueo, suministrando de esta manera el poliuretano acuoso final, después de la retirada de cualquier compuesto volátil, a pesos moleculares promedios en número de 500 a 10.000. Como alternativa, después de la neutralización del prepolímero, que se ha dispersado o disuelto, puede añadirse un agente de prolongación de cadena y después de la retirada de cualquier compuesto volátil se suministra un poliuretano acuoso con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 1.000.000, por ejemplo, en el intervalo de 700 a 600.000 y especialmente en el intervalo de 700 a 500.000. Típicamente, los disolventes orgánicos solubles en agua usados en la producción del prepolímero incluyen acetona, acetonitrilo y metiletil cetona. El catalizador puede usarse también para síntesis de poliuretano, tal como compuestos de estaño, amina, compuestos de cinc y similares. El poliuretano soluble, por ejemplo, puede prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación para producir el poliuretano ejemplar PU 1-4 (o cualquier otro método de síntesis de poliuretano conocido en la técnica).

(A) Compuesto de isocianato.

Los isocianatos adecuados incluyen poliisocianatos, especialmente diisocianatos. Puede usarse cualquier isocianato alifático, alicíclico, aromático o aralifático, ya sea en solitario o en combinaciones, para la presente invención. Típicamente, se usa el diisocianato alifático o aromático o combinaciones de los mismos. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, diisocianato de ciclohexilo (CHDI); diisocianato de 1,4-ciclopentano; diisocianato de 1,3-ciclopentano; diisocianato de isoforona (IPDI); 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano (H₁₂MDI); diisocianato de norbornano (NBDI); diisocianato de *m*-tetrametilxilileno (*m*-TMXDI); diisocianato de *p*-tetrametilxilileno (*p*-TMXDI); 1,2-diisocianatopropano; 1,3-diisocianatopropano; 1,6-diisocianatopropano (diisocianato de hexametileno o HDI); diisocianato de 1,4-butileno; diisocianato de lisina; 1,4-metilen bis-(ciclohexil isocianato); 1,3-metilen bis-(ciclohexil isocianato) tolueno diisocianato (TDI) y sus mezclas; diisocianato de *m*-xilileno (*m*XDI); diisocianato de *p*-xilileno (*p*XDI), diisocianato de *m*- o *p*-fenileno y sus mezclas; diisocianato de 4,4'-difenilo; diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de 4,4'-; 2,4'- o 2,2'-difenilmetano y sus mezclas (MDI); diisocianato de 4,4'-toluidina (TODI); diisocianato de 4,4'-difeniléter; diisocianato de trimetileno; diisocianato de hexametileno (HDI); diisocianato de pentametileno; diisocianato de 1,2-, 2,3-, o 1,3-butileno; diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-dicitclohexilmetano y sus mezclas (MDI hidrogenado); metil-2,6-ciclohexano; diisocianato de metil-2,4-ciclohexano 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametileno; y caproato de 2,6-diisocianatometilo. Desde el punto de vista de reducir el volumen libre entre las cadenas polares y reducir los impedimentos estéricos como resultado de las interacciones moleculares, se prefiere que cuando el isocianato, por ejemplo el diisocianato, tenga sustituyentes en su anillo, que estos preferentemente sea cortos, por ejemplo grupos alquilo C₁₋₃. Ventajosamente, los poliuretanos se preparan usando un diisocianato aromático (por ejemplo, TDI, MDI y NDI); un diisocianato aralifático (por ejemplo, XDI y TMXDI); y un diisocianato alicíclico, por ejemplo IPDI; XDI hidrogenado; y MDI hidrogenado, ya sea en solitario o en combinación. Se ha encontrado que los poliuretanos que presentan propiedades de barrera para gas y vapor húmedo típicamente comprenden diisocianatos aromáticos, diisocianatos aralifáticos y diisocianatos alicíclicos, ya sea en solitario o en combinación.

(B) Componente dispersante/reticulante

El componente dispersante es un compuesto que comprende grupos reactivos tales como grupos alcohol o amina que posibilitan que el compuesto se incorpore en una estructura básica de poliuretano junto con grupos funcionales polares, especialmente grupos funcionales ácidos, tales como grupos ácido carboxílico que quedan incorporados en el poliuretano como grupos ácido colgantes. Típicamente, el componente dispersante es un polihidroxiácido. El componente reticulante es un compuesto que comprende grupos reactivos tales como grupos alcohol o amina que posibilitan que el compuesto se incorpore en una estructura básica de poliuretano junto con otros grupos funcionales

reactivos adicionales que son capaces de participar en reacciones de reticulación, por ejemplo con reticulantes de catión metálico. Los grupos reticulantes particularmente adecuados son grupos funcionales ácidos tales como grupos ácido carboxílico que quedan incorporados en el poliuretano como grupos ácido colgantes. Típicamente, el componente reticulante es un polihidroxiácido. El componente dispersante y el componente reticulante pueden ser el mismo compuesto que tiene un doble fin de proporcionar polaridad al poliuretano y proporcionar grupos funcionales que participan en reacciones de reticulación. Los polihidroxiácidos contienen grupos hidroxilo que pueden reaccionar con isocianatos y, de esa manera, incorporarse en el poliuretano como grupos ácido que pueden potenciar la polaridad de la resina, especialmente cuando están neutralizados, y proporcionan funcionalidad ácido a las resinas de poliuretano que pueden participar en reacciones de reticulación. Como se ha mencionado anteriormente, ventajosamente, al menos uno de los polioles usados para preparar los poliuretanos de la invención es un polihidroxiácido que incluye un grupo funcional ácido. La funcionalidad ácido del poliuretano preferentemente se incorpora en el polímero por inclusión del polihidroxiácido (por ejemplo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico), ya sea individualmente o en combinación en la mezcla de reacción. Los ejemplos del ácido polihidroxicarboxílico (preferentemente un ácido dihidroxicarboxílico) incluyen ácidos dihidroxi alcano C₂₋₁₀-carboxílicos, tales como ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutanocico; ácidos dihidroxi alcano C₄₋₁₀ policarboxílicos o ácidos dihidroxi alqueno C₄₋₁₀ policarboxílicos; ácidos dihidroxi areno C₆₋₁₀ carboxílicos, tales como ácido 2,6-dihidroxibenzoico; y otros. Estos polihidroxiácidos pueden usarse en forma de una sal, típicamente una sal de amonio, una sal de amina (por ejemplo, sal de trialquilamina) y una sal metálica (por ejemplo, una sal de sodio).

(C) Componente de poliol

El componente de poliol preferentemente debe comprender dioles con peso molecular bajo desde una perspectiva de barrera. El peso molecular, es decir las masas moleculares relativas (M_r) en unidades de masa atómica unificadas, del componente de poliol ventajosamente es menor de 700, por ejemplo, menor de 350, especialmente menor de 250. El poliol tiene un peso molecular de al menos 48, la masa molecular relativa del metanodiol. Típicamente, el componente de poliol incluye o consiste en polioles que tienen un peso molecular (M_r) de aproximadamente 50 a 700, por ejemplo de aproximadamente 50 a 350, especialmente de aproximadamente 50 a 250. Los polioles típicamente incluyen o consisten en polioles C₂-C₁₂, por ejemplo, dioles C₂-C₁₂, especialmente polioles C₂-C₁₀, por ejemplo dioles C₂-C₁₀. Los dominios duros y la reducción en el volumen libre global dentro del poliuretano son deseables. El componente de poliol (por ejemplo, diol) contiene un alquilenglicol que incluye cadenas C₂-C₁₂ lineales o ramificadas. Los polioles pueden usarse individualmente o en combinación. Los polioles ejemplares incluyen, aunque sin limitación, glicoles alifáticos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,5- o 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol; polietérdioles, tales como polioxialquilen C₂-C₄ glicoles, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, heptaetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, hexapropilenglicol, heptapropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol y tetrabutilenglicol; dioles aralifáticos así como dioles aromáticos, por ejemplo bisfenol A, bishidroxietil tereftalato, catecol, resorcina, hidroquinona y 1,3- o 1,4-xililendiol y sus mezclas; dioles alicíclicos, por ejemplo, bisfenol A hidrogenado, xililendiol hidrogenado, ciclohexanodiol y ciclohexano-dimetanol; poliésterdioles tales como productos de adición de los dioles de bajo peso molecular y lactonas y productos de reacción de los dioles de bajo peso molecular y ácidos dicarboxílicos; policarbonatodioles, por ejemplo, productos de reacción de los dioles de bajo peso molecular y dialquil carbonatos de cadena corta; dioles alicíclicos, por ejemplo, dioles alicíclicos C₅-C₁₂ que contienen un anillo alicíclico C₅-C₁₀.

Ventajosamente, se usan los dioles de bajo peso molecular tales como un diol C₂-C₁₀, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y dipropilenglicol, ya sea individualmente o en combinación, para preparar resinas de poliuretano de la invención. Se ha descubierto que los dioles C₂-C₆ que incluyen etilenglicol, 1,2- o 1,3 propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, ya sea individualmente o en combinación, son particularmente adecuados. Se ha descubierto que los dioles de bajo peso molecular, es decir, los dioles que tienen un peso molecular (M_r) de menos de 700, por ejemplo, menos de 350, especialmente menos de 250, proporcionan recubrimientos con propiedades de barrera para gas y vapor húmedo ventajosas.

Las características de los polioles descritos anteriormente son aplicables tanto a (C) cualquier poliol opcional que carezca de un grupo funcional ácido y también a (B) polihidroxiácidos usados como componentes reticulantes y/o dispersantes. De esta manera, (B) los polihidroxiácidos son ventajosamente polioles de cadena corta/bajo peso molecular, por ejemplo, de 12 átomos de carbono o menos y/o un peso molecular de menos de 700.

Se ha descubierto que el uso de polioles de cadena corta/bajo peso molecular en las resinas de poliuretano de la invención contribuye a la capacidad de las resinas de crear una buena barrera. Por ejemplo, cuando se usan poliuretanos que tienen componentes de poliol de 12 átomos de carbono o menos y/o un peso molecular de menos de 700, se observan propiedades de barrera mejoradas.

(D) Agente de prolongación de cadena

La cadena del poliuretano puede prolongarse si queda cualquier grupo isocianato terminal. Un agente prolongador de cadena puede usarse individualmente o en combinación, y puede usarse de acuerdo con la presente invención. Los prolongadores de cadena adecuados incluyen aminas, tales como diaminas, especialmente compuestos bifuncionales, tales como diaminas secundarias y aminas primarias mono- o multi-funcionales. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, compuestos que contienen nitrógeno que tienen un átomo de hidrógeno activo; amoniaco; derivados que contienen amoniaco; etilamina; isopropilamina; N-metiletanolamina; diamina e hidrazina y derivados de hidrazina que incluyen, además de hidrazina, diaminas alifáticas; etilendiamina; trimetilendiamina; tetrametilendiamina; pentametilendiamina; hexametilendiamina; propilendiamina; 2,2,4-trimetilhexametilendiamina; 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y octametilendiamina. Como aminas aromáticas, *m*- o *p*-fenilendiamina; 1,3- o 1,4-xililendiamina o sus mezclas. Como una diamina alicíclica, una xililendiamina hidratada, bis(4-aminociclohexil)metano, isoforonadiamina, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano. Puede usarse cualquier grupo hidroxilo que contenga diamina, 2-hidrazinetanol, 2-(2-aminoetil)aminoetanol, 2-hidroxiethylaminopropilamina u otra diamina que tenga un hidroxilo, γ -(2-aminoetil)aminopropil dimetiloxisilano; γ -(2-aminoetil)aminopropil trimetoxisilano; u otro agente de acoplamiento de silano que tenga un silicio en su molécula. Ventajosamente, se emplea un prolongador de cadena de no más de 9 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 9 átomos de carbono, especialmente de 2 a 7 átomos de carbono. Se ha descubierto que el uso de prolongadores de cadena de bajo peso molecular en la síntesis de poliuretano da como resultado recubrimientos con buenas propiedades para gas y vapor húmedo.

Neutralización de poliuretanos

Para algunas aplicaciones, puede ser deseable neutralizar los grupos ácidos u otros grupos hidrófilos aniónicos presentes en el poliuretano. La neutralización de un grupo ácido del poliuretano u otro grupo hidrófilo aniónico se consigue con un agente neutralizante, ya sea individualmente o en combinación. Ventajosamente, el poliuretano se combina con un agente neutralizante, por ejemplo en el primer recubrimiento del sistema de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención. Puede utilizarse una base convencional como agente neutralizante, tal como amoniaco; derivados que contienen amoniaco; etilamina; isopropilamina; aminas terciarias (por ejemplo, trialkilamina tal como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina); una alcanolamina, tal como dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, trisopropanolamina; y aminas heterocíclicas tales como morfolina, metilmorfolina y otras, etc. Otros medios para neutralizar un grupo ácido del poliuretano serían los conocidos por los expertos en la materia. Es preferible que el agente de neutralización sea una base volátil, tal como trialkil C₁₋₃ amina, por ejemplo trietilamina, un amino alcohol volátil, por ejemplo dimetiletanolamina o especialmente amoniaco.

La neutralización a menudo aumenta la dispersabilidad en agua de las resinas. Cuando el poliuretano se usa como una dispersión acuosa, los grupos ácido u otros grupos hidrófilos aniónicos presentes en los poliuretanos de la invención, tales como funcionalidad ácida introducida por incorporación de un componente dispersante de polihidroxilácido en la estructura básica del poliuretano, se neutralizan ventajosamente, aumentando así la dispersabilidad en agua de la resina. Típicamente, al menos un 80 % de los grupos funcionales ácidos presentes en los poliuretanos usados en las dispersiones acuosas de la invención están en forma de sal neutralizada. De esta manera, las composiciones de recubrimiento y los sistemas de dos recubrimientos de la invención que incluyen dispersiones de resinas de poliuretano en disolventes acuosos o miscibles en agua típicamente incluyen un agente neutralizante que neutraliza las resinas de poliuretano. Por ejemplo, los poliuretanos están presentes en forma de sal, tienen un pH neutro o alcalino y/o las composiciones de recubrimiento incluyen una base. Típicamente, las resinas de poliuretano dispersables en agua incluyen grupos funcionales ácido en su forma de sal.

La neutralización a menudo es innecesaria para resinas de uretano solubles en disolventes, que se usan típicamente en forma de ácidos libres. De esta manera, las composiciones de recubrimiento y los sistemas de dos recubrimientos de la invención que incluyen soluciones de poliuretanos en disolventes orgánicos típicamente incluyen los poliuretanos en forma de ácidos libres, tienen un pH ácido y/o no incluyen una base.

Agentes de bloqueo terminal

Los agentes de bloqueo terminal usados en una síntesis de poliuretano pueden formar parte del residuo de isocianato y/o pueden usarse para terminar cualquier grupo isocianato reactivo del prepolímero de uretano. Los agentes de bloqueo terminal pueden usarse para controlar el peso molecular del polímero de poliuretano. Por ejemplo, los agentes de bloqueo terminal pueden usarse para limitar el peso molecular de los poliuretanos a un peso molecular promedio en número (M_n) en Dalton dentro del intervalo de 500 a 10.000. Adicionalmente, los agentes de bloqueo terminal pueden usarse también como el agente de neutralización simultáneamente. Los ejemplos de agentes de bloqueo terminal que pueden utilizarse como neutralizaciones son familiares para los expertos en la materia e incluyen, por ejemplo, compuestos de amina primaria tales como amoniaco; metilamina; dimetilamina; etilamina; dietilamina; isopropilamina; hidroxilamina; monoetanolamina; compuestos de amina secundarios tales como 2-amino-2-hidroximetilpropan-1,3-diol; 3-amino-1-propanol; dietilamina; diisopropilamina; N-metiletanol y similares. Se prefiere el amoniaco como el agente de bloqueo terminal y el agente de neutralización simultáneamente, debido a su volatilidad y reactividad con un residuo de disocianato y/o una parte de un grupo isocianato del prepolímero de uretano, y su facilidad para neutralizar los grupos ácidos del poliuretano u otros grupos

hidrófilos aniónicos.

Primer recubrimiento que contiene poliuretano

5 Ventajosamente, el primer recubrimiento del sistema de dos recubrimientos de la invención es una composición de recubrimiento que está lista para aplicar a un sustrato. Como alternativa, el primer recubrimiento del sistema de dos recubrimientos, por ejemplo, puede dejarse con un diluyente, tal como un disolvente, antes de la aplicación al sustrato. El primer recubrimiento de los sistemas de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención que incluye una dispersión de un poliuretano o una solución o poliuretano en un disolvente orgánico puede aplicarse a un sustrato usando prácticamente cualquier método de deposición conocido (por ejemplo, recubrimiento por laminado, pulverización, inmersión, cepillado, huecograbado, flexografía, litografía, serigrafía, etc.) para proporcionar un recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento que incluyen la resina de poliuretano típicamente tienen una viscosidad de 10 a 200 mPas a 25 °C o de 17-60 segundos en copa Zahn del N° 2 a 25 °C. Por ejemplo, las dispersiones de poliuretano basadas en agua ventajosamente tienen una viscosidad de aplicación de aproximadamente 18 segundos (Copa Zahn 2). Esta viscosidad es adecuada para aplicaciones de impresión flexográficas y por huecograbado. Si fuera necesario, la viscosidad puede ajustarse cambiando la concentración del poliuretano, ya sea durante la síntesis o después de la síntesis, y dependiendo del método de aplicación del recubrimiento, puede conseguirse la viscosidad de aplicación deseada. Por ejemplo, la viscosidad puede ajustarse en la etapa de dispersión, ajustando la cantidad de agua desionizada. Análogamente, la viscosidad de una solución de resina en un disolvente orgánico puede ajustarse añadiendo o evaporando disolvente orgánico. Como alternativa, el sistema de dos recubrimientos puede utilizar una dispersión de poliuretano basada en agua existente (por ejemplo, un material disponible en el mercado) que se usa tal cual se suministra, o modificado para tener la viscosidad apropiada para el método de deposición asociado. Las composiciones de recubrimiento basadas en agua de la invención que incluyen agua como vehículo líquido principal también pueden incluir un disolvente orgánico miscible en agua. Las composiciones de recubrimiento también incluyen ventajosamente aditivos tales como plastificantes, otra resinas, dispersantes, tensioactivos, reblandecedores, estabilizadores, agentes antibloqueo, agentes formadores de película, adherentes y promotores de la adhesión.

El primer recubrimiento, por ejemplo, es una dispersión de poliuretano basada en agua. Además del poliuretano dispersable en agua y agua, el poliuretano basado en agua opcionalmente, puede incluir otros componentes. Como alternativa, el primer recubrimiento es una solución de un disolvente soluble en poliuretano en un disolvente orgánico. Además del poliuretano soluble en disolvente y un disolvente orgánico, la solución de poliuretano opcionalmente, puede incluir otros componentes. El primer recubrimiento, por ejemplo, puede ser una composición de recubrimiento del quinto aspecto de la invención que comprende una solución de una resina de poliuretano, que incluye grupos funcionales ácidos en un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen cetonas, alcoholes y ésteres, tales como acetona, acetato de etilo, etanol, alcohol isopropílico, n-propanol, acetato de propilo y N-metilpirrolidona.

Las composiciones de recubrimiento, especialmente las composiciones de recubrimiento que incluyen una resina de poliuretano soluble en disolvente disueltas en un disolvente orgánico, incluyen también ventajosamente uno o más de un plastificante, resina adicional, cera, dispersante, tensioactivo, reblandecedor, estabilizador, agente antibloqueo, agente antiestático, agente formador de película, adherente y promotor de adhesión, especialmente uno o más de un plastificante, agente antibloqueo, promotor de adhesión, agente antiestático o cera. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede comprender un disolvente orgánico y uno o más de un plastificante, dispersante o tensioactivo y un promotor de la adhesión. Otros aditivos conocidos en la técnica pueden incluirse también en composiciones de recubrimiento basadas en agua o basadas en disolvente. Proporcionando la barrera para gas y vapor húmedo no se ve afectado significativamente, los recubrimientos de barrera de la presente solicitud pueden incluir opcionalmente aditivos. Tales aditivos pueden incluir antioxidantes, agentes antidesgaste, estabilizadores térmicos, espesantes, absorbedores UV, aceptores de oxígeno, detectores de oxígeno, colorantes y similares. Estos, por ejemplo, pueden incluirse en cantidades de hasta el 30 % con respecto al peso total del recubrimiento de barrera. En el caso de los colorantes, la cantidad usada puede ser mayor. Los colorantes adecuados incluyen, aunque sin limitación, pigmentos y tintes orgánicos e inorgánicos. Los tintes incluyen, aunque sin limitación, tintes azo, tintes de antraquinona, tintes de xanteno, tintes de azina, combinaciones de los mismos y similares. Los pigmentos orgánicos pueden ser un pigmento o una combinación de pigmentos, tal como por ejemplo el Pigmento Amarillo Números 12, 13, 14, 17, 74, 83, 114, 126, 127, 174, 188; Pigmento Rojo Números 2, 22, 23, 48:1, 48:2, 52, 52:1, 53, 57:1, 112, 122, 166, 170, 184, 202, 266, 269; Pigmento Naranja Números 5, 16, 34, 36; Pigmento Azul Números 15, 15:3, 15:4; Pigmento Violeta Números 3, 23, 27; y/o Pigmento Verde Número 7. Los pigmentos inorgánicos pueden ser uno de los siguientes pigmentos no limitantes: óxidos de hierro, dióxidos de titanio, óxidos de cromo, ferrocianuros de amonio férrico, negros de óxido férrico, Pigmento Negro Número 7 y/o Pigmento Blanco Números 6 y 7. Pueden emplearse también otros pigmentos y tintes orgánicos e inorgánicos así como combinaciones que consiguen los colores deseados.

El contenido de sólidos total (p/p) de la composición de recubrimiento que comprende la resina de poliuretano típicamente está entre 0,5-50 %, preferentemente 5-40 %, por ejemplo, 15-35 % o 5-31 %, especialmente 15-31 %.

65

El pH de la dispersión de resina de poliuretano acuosa puede ser 7-14, preferentemente 8-13. Típicamente, el pH de la resina de poliuretano dispersable en agua está en el intervalo de 8-11. Ventajosamente, la resina dispersable en agua es una resina neutra y una dispersión de la resina en agua, por ejemplo para su uso como el primer recubrimiento del sistema de dos recubrimientos de la invención o la composición de recubrimiento de la invención, tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, típicamente de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 11, por ejemplo de aproximadamente 7 a aproximadamente 11. Todos los valores de pH presentados en este documento se midieron a 25 °C.

En una realización de la invención se proporciona un recubrimiento de resina de poliuretano soluble en disolvente, que preferentemente tiene un grupo uretano y urea, preferentemente no menor del 10 % en peso (concentración total preferida de grupos entre 20-65 %) preparado preferentemente haciendo reaccionar un diisocianato alifático o aromático (o una combinación de los mismos) con una funcionalidad reactiva, tal como por ejemplo un polioli, poliamida y polihidroxiácidos (por ejemplo, un componente de un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, fosfonato/ácido fosfónico y polihidroxiácido).

Segundo recubrimiento que contiene reticulante

Además de un primer recubrimiento que comprende el poliuretano de la invención, el sistema de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención incluye un segundo recubrimiento, que incluye un agente reticulante, típicamente un catión metálico multivalente.

Un catión metálico multivalente es un ión metálico con una carga formal de +2 o mayor, por ejemplo +2, +3 o +4. Los cationes metálicos multivalentes adecuados incluyen metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio; y metales de transición, tales como titanio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, níquel, zirconio, plomo, cinc y aluminio y silicio y sus óxidos, carbonatos y similares. Se prefieren particularmente los cationes de cinc (Zn^{2+}) y el segundo recubrimiento incluye ventajosamente óxido de cinc, carbonato de cinc u otra sal de cinc. El catión metálico multivalente puede usarse junto con un aditivo, por ejemplo un tensioactivo, tal como los disponibles en el mercado Pluronic, Tetronics, Tritons, BYK, Tergitol y similares. Ventajosamente, el aditivo mantiene el catión metálico en solución o suspensión. Aunque sin restringir la invención a una teoría particular, es posible que el rendimiento de barrera superior sea una combinación sinérgica de dos acontecimientos, (1) un mecanismo de reticulación entre los cationes metálicos multivalentes con los grupos ácido del poliuretano soluble en disolvente y (2) una quelación secundaria entre los iones metálicos multivalentes y la estructura básica de los grupos uretano del poliuretano.

El segundo recubrimiento que contiene ión metálico multivalente, preferentemente se aplica sobre el primer recubrimiento que contiene poliuretano. Aunque puede aplicarse un único recubrimiento que contiene poliuretano y un único recubrimiento que contiene ión metálico multivalente, alternativamente pueden aplicarse múltiples capas de uno o ambos recubrimientos en cualquier orden. Por ejemplo, una capa de barrera de la invención puede incluir dos o más sistemas de dos recubrimientos de la invención incluyendo capas alternas de recubrimientos que contienen poliuretano y recubrimientos que contienen ión metálico multivalente. El segundo recubrimiento típicamente incluye un vehículo líquido en el que los iones metálicos multivalentes se dispersan o disuelven y, opcionalmente, un tensioactivo u otro aditivo. Los cationes metálicos multivalentes típicamente se disuelven en la segunda composición de recubrimiento. El segundo recubrimiento del sistema de dos recubrimientos preferentemente es una solución de cationes metálicos multivalentes, por ejemplo una solución de cationes de cinc. La segunda composición de recubrimiento típicamente es una composición basada en agua y el vehículo líquido principalmente es agua, aunque puede usarse también un disolvente orgánico como el principal vehículo líquido o incluirse como un componente minoritario de un vehículo basado en agua predominantemente.

El contenido de sólidos global del segundo recubrimiento que contiene el reticulante de catión metálico típicamente es entre 0,5-50 %, preferentemente 15-30 %, por ejemplo 2-25 %, especialmente 20-25 %. Ventajosamente, el reticulante de catión metálico multivalente está presente en el segundo recubrimiento a un nivel de entre 0,5-50 %, preferentemente 15-30 %, por ejemplo 2-25 %, especialmente 20-25 %. El reticulante en el segundo recubrimiento ventajosamente se aplica a un peso de recubrimiento de 20 g/m² o menor, por ejemplo 15 g/m² o menor, especialmente 10 g/m² o menor. Se ha descubierto que son suficientes pesos de recubrimiento de aproximadamente 6 g/m² o menos del reticulante para potenciar sustancialmente el rendimiento de barrera de un recubrimiento de poliuretano.

Sistemas de barrera, capas y materiales

El sistema de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención incluye un primer recubrimiento que comprende una resina de poliuretano y un segundo recubrimiento que comprende un reticulante. El sistema del primer aspecto de la invención incluye ventajosamente (i) un primer recubrimiento que comprende una dispersión acuosa de poliuretano dispersable en agua o un primer recubrimiento que comprende una solución de un poliuretano soluble en disolvente en un disolvente orgánico; y (ii) un segundo recubrimiento que comprende un catión de metal multivalente.

El primer recubrimiento y el segundo recubrimiento son para aplicación independiente a un sustrato. Típicamente, el primer recubrimiento se aplica al sustrato en primer lugar y el segundo recubrimiento se aplica después sobre una capa del primer recubrimiento, aunque también es posible el orden inverso. El primer recubrimiento, ventajosamente, se suministra en un primer paquete, por ejemplo como un recubrimiento que comprende una dispersión de un poliuretano en agua o una solución de un poliuretano en un disolvente orgánico, y el segundo recubrimiento, ventajosamente, se suministra en un segundo paquete, por ejemplo como una composición de recubrimiento que comprende el ión metálico y un vehículo líquido. Además de los dos recubrimientos, el sistema del primer aspecto de la invención puede incluir instrucciones que indican cómo debe usarse el sistema. Por ejemplo, estas instrucciones pueden describir el uso del sistema de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención en el método del segundo aspecto de la invención y/o describir cómo preparar la capa de barrera del tercer aspecto de la invención.

Cuando se prepara un sistema de barrera de dos recubrimientos, se ha descubierto que es ventajoso que el poliuretano reaccione rápidamente con los cationes metálicos. Una reacción rápida facilita la manipulación de la sustancia incluyendo el recubrimiento de barrera. Adicionalmente, la reacción rápida es ventajosa puesto que el catión metálico debe reaccionar rápidamente antes de que se evapore el vehículo líquido y/o se evapore cualquier aditivo que mantenga el reticulante en solución o suspensión. El uso de aditivos volátiles, tales como amoníaco para mantener los cationes metálicos en solución y/o suspensión es ventajoso puesto que no quedan retenidos en la capa de barrera una vez formada. Sin embargo, si se usa un aditivo volátil, el reticulante debe reaccionar rápidamente con el poliuretano antes de que los aditivos dejen de estar en cantidades suficientes para funcionar debido a la evaporación. Se ha descubierto que los poliuretanos, tales como aquellos descritos en este documento, especialmente aquellos con la proporción de grupos uretano/urea descrita en este documento y/o componentes de poliol de bajo peso molecular/cadena corta descritos en este documento, reaccionan rápidamente con los cationes metálicos. Por consiguiente, se proporcionan sistemas de dos recubrimientos eficaces mediante la invención en los que ocurre una reacción de reticulación rápida entre el poliuretano en el primer recubrimiento y los cationes metálicos en el segundo recubrimiento. En contraste, los poliuretanos usados en sistemas de un recubrimiento, y dos paquetes conocidos reaccionan lentamente con los cationes metálicos y otros reticulantes. Aunque esto posibilita que el poliuretano y el reticulante se mezclen antes de la aplicación a un sustrato sin gelificarse inmediatamente, no permite que el reticulante se aplique como una composición de recubrimiento diferente.

Una realización de la presente solicitud es un sistema de barrera para gas de dos recubrimientos basado en (1) un primer recubrimiento que comprende un poliuretano dispersable en agua con propiedades innatas de barrera para gas y vapor húmedo que posee una funcionalidad reactiva para las reacciones de reticulación (las funcionalidades reactivas pueden incluir, por ejemplo polihidroxiácidos tales como un ácido carboxílico, ácido sulfónico, fosfonato/ácido fosfónico y similares); y (2) un segundo recubrimiento compuesto de uno o más cationes metálicos multivalentes.

El sistema de la invención típicamente proporciona una excelente barrera cuando está recubierto superficialmente o integrado en laminados plásticos con buenas resistencias de enlace al laminado.

Se ha descubierto que no se requieren materiales en forma de partículas, tal como materiales inorgánicos estratificados, para potenciar las propiedades de barrera para gas y vapor húmedo de la barrera. Ventajosamente, no más del 10 % en peso del contenido de sólidos del sistema de barrera de dos recubrimientos o capa de barrera de la invención son materiales laminares inorgánicos, preferentemente no más del 5 % en peso y especialmente no más del 2 % en peso. El sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención y la capa de barrera del tercer aspecto de la invención sustancialmente están libres de compuestos laminares inorgánicos y, por ejemplo, no incluyen más del 1 % en peso de compuestos laminares inorgánicos. Los compuestos inorgánicos laminares o estratificados son cargas con forma de plaquitas o similares a placas, típicamente usadas en recubrimientos de barrera para proporcionar una trayectoria tortuosa para la difusión de gases. Tales materiales inorgánicos típicamente tienen una alta relación de aspecto, por ejemplo una relación de aspecto mayor de aproximadamente 20 en su forma exfoliada, tal como entre 20 y 10.000. Ventajosamente, no más del 10 % en peso del contenido de sólidos del sistema de barrera de dos recubrimientos de la invención son materiales laminares inorgánicos con una relación de aspecto mayor de aproximadamente 20, preferentemente no más del 5 % en peso, más preferentemente no más del 2 % en peso, especialmente no más del 1 % en peso de compuestos laminares inorgánicos con una relación de aspecto mayor de aproximadamente 20. Ventajosamente, no más del 10 % en peso del contenido de sólidos del sistema de barrera de dos recubrimientos, la composición de recubrimiento o la capa de barrera de la invención es un material en forma de nanopartículas, preferentemente no más del 5 % en peso, más preferentemente no más del 2 % en peso, especialmente no más del 1 % en peso de un material en forma de nanopartículas. Los materiales en formas de nanopartículas tienen al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros, es decir, de menos de 100 nm. Se ha descubierto que el sistema de dos recubrimientos proporciona unas excelentes propiedades de barrera para gas y vapor húmedo sin necesidad de cargas (por ejemplo, Cloisite Na+, Microlite 963 y Somasif ME100 y similares) a una HR 0-100 %, especialmente HR 0-90 % para transmisión de oxígeno y para transmisión de vapor húmedo, respectivamente, sobre cualquier superficie impresa, artículo o estructura laminada.

El sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención y la capa de barrera del tercer aspecto de la invención proporcionan ventajosamente una velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de

HR y 23 °C no mayor de 8 cm³/m²/día, preferentemente no mayor de 6 cm³/m²/día, especialmente no mayor de 5 cm³/m²/día y/o una velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % de HR y 38 °C no mayor de 15 g/m²/día, preferentemente no mayor de 12 g/m²/día, especialmente no mayor de 10 g/m²/día, en la que el peso de recubrimiento de la resina de poliuretano no es mayor de 12 g/m², por ejemplo, después de la deposición sobre un sustrato, tal como cuando se aplica a una película de PET orientada biaxialmente tratada superficialmente por tratamiento corona de 12 µm de espesor. Ventajosamente, el sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención proporciona una capa de barrera del tercer aspecto de la invención que tiene una OTR < 6 cm³/m²/día al 90 % de HR y 23 °C y una MVTR < 10 g/m²/día al 90 % de HR y 38 °C después de la deposición sobre un sustrato. Análogamente, el material de barrera del cuarto aspecto de la invención ventajosamente tiene una OTR < 6 cm³/m²/día al 90 % de HR y 23 °C, y una MVTR < 10 g/m²/día al 90 % de HR y 38 °C. Ventajosamente, las propiedades de barrera anteriores se obtienen cuando el peso de película del recubrimiento de poliuretano no es mayor de 10 g/m², preferentemente no mayor de 8 g/m², especialmente no mayor de aproximadamente 7 g/m², por ejemplo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 g/m². Ventajosamente, las propiedades de barrera anteriores se obtienen cuando el peso de película del reticulante de catión metálico no es mayor de 10 g/m², preferentemente no mayor de 8 g/m², especialmente no mayor de aproximadamente 7 g/m², por ejemplo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 g/m². Se ha descubierto que, usando el sistema de dos recubrimientos de la invención, puede conseguirse una barrera superior para gas y vapor húmedo a un bajo peso de película y sin necesidad de las cargas con forma de plaquitas típicamente empleadas para desencadenar las propiedades de barrera. Se ha descubierto que la capa de barrera de la invención presenta buenas propiedades de barrera sin necesidad de partículas en forma de plaquita. Ventajosamente, el sistema de barrera de dos recubrimientos del primer aspecto de la invención y, por lo tanto, también la capa de barrera del tercer aspecto de la invención y el material de barrera del cuarto aspecto de la invención, están sustancialmente libres de compuestos laminares inorgánicos. Preferentemente, no más del 10 % en peso, más preferentemente no más del 5 % en peso, especialmente no más del 2 % en peso del contenido de sólidos del sistema de dos recubrimientos o capa de barrera son materiales laminares inorgánicos.

El sistema de dos recubrimientos, la composición de recubrimiento, o la capa de barrera de la invención pueden aplicarse a cualquier superficie o artículo que recibirá el recubrimiento, incluyendo aquellos que requieren pretratamiento como es el caso con algunos sustratos poliméricos. Ajustando los dos componentes distintos del sistema de dos recubrimientos (por ejemplo, ajustes de viscosidad y reología entre otros), los recubrimientos pueden aplicarse a cualquier superficie o artículo de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, sin limitación, por ejemplo recubrimiento por laminado, pulverización, inmersión, cepillado, huecograbado, flexografía y similares. Los sustratos recubiertos con el sistema de dos recubrimientos son adecuados para muchas aplicaciones de uso final, por ejemplo envasado de alimentos perecederos, materiales sensibles a gas o humedad, componentes electrónicos y otros. Un uso preferido de los recubrimientos de la invención es en los sustratos no metalizados, tales como Mylar 800, Mylar 813, OPA (Nylon) y MB400 (OPP), sin embargo, el sistema de dos recubrimientos y las capas de barrera no están limitados a ninguna superficie, sustrato o artículo particular. Los sustratos recubiertos con el sistema de dos recubrimientos, la composición de recubrimiento, la capa de barrera de la invención son adecuadas para muchas aplicaciones de uso final, por ejemplo envasado de alimentos perecederos, materiales sensibles a gas o humedad, componentes electrónicos y otros.

La capa de barrera de la invención típicamente incluye el producto de combinar un poliuretano dispersable en agua o un poliuretano soluble en disolvente y un catión metálico multivalente. Por ejemplo, la capa de barrera puede incluir el producto de combinar un poliuretano y un catión metálico multivalente, en el que al menos un 10 % en peso del poliuretano está constituido por grupos uretano y grupos urea, si estuvieran presentes. El poliuretano puede reaccionar cuando se combina con los cationes metálicos polivalentes, por ejemplo, en una reacción de reticulación, y el producto de combinar el poliuretano y el catión metálico multivalente puede ser un producto de reacción. Como alternativa o adicionalmente, los cationes metálicos polivalentes pueden quelarse con poliuretano y el producto de combinar el poliuretano y el catión metálico multivalente puede ser una composición en la que los cationes metálicos polivalentes están quelados a la estructura básica del poliuretano.

En un sexto aspecto, la invención proporciona el uso del segundo recubrimiento para potenciar las propiedades de barrera de una capa de recubrimiento del primer recubrimiento, incluyendo el uso la etapa de aplicar el segundo recubrimiento sobre el primer recubrimiento en un sustrato. Ventajosamente, la etapa de aplicar la composición de recubrimiento que comprende un catión metálico multivalente reticulante reduce la transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de HR y 23 °C en cm³/m²/día de la capa de recubrimiento en al menos un 20 %, preferentemente en al menos un 40 % y especialmente en al menos un 60 % y/o reduce la transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % de HR y 38 °C en g/m²/día de la capa de recubrimiento en al menos un 10 %, preferentemente en al menos un 20 % y especialmente en al menos un 30 %. Ventajosamente, la etapa de aplicar la composición de recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente da como resultado al menos una reducción de 4 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % HR y 23 °C en cm³/m²/día, por ejemplo al menos una reducción de 6 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de HR y 23 °C en cm³/m²/día, especialmente al menos una reducción de 8 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % HR y 23 °C en cm³/m²/día; y/o da como resultado al menos una reducción de 2 veces en la transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % HR y 38 °C en g/m²/día, por ejemplo al menos una reducción 3 veces en la transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % HR y 38 °C en g/m²/día, especialmente al menos una reducción de 4 veces en la transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % HR y 38 °C en g/m²/día de la capa de recubrimiento. Las reducciones

anteriores en OTR y/o MVTR, por ejemplo, pueden obtenerse cuando se usa una película de PET orientada biaxialmente tratada superficialmente por tratamiento corona de 12 μm de espesor, tal como por ejemplo una película de Mylar 800 de PET. La OTR y/o MVTR, por ejemplo, puede reducirse en los porcentajes anteriores cuando se aplica un recubrimiento de 6 g/m^2 de reticulante, por ejemplo, cuando se aplica como un recubrimiento acuoso usando una barra K del N° 1.

El uso del sexto aspecto de la invención y el sistema del séptimo aspecto de la invención potencian ventajosamente las propiedades de barrera de una capa de recubrimiento que comprende una resina de poliuretano, de manera que:

$A/(B.C) > 2$, en la que:

A = velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR en $\text{g}/\text{m}^2/\text{día}$ para un material de barrera que comprende un sustrato recubierto con una capa de recubrimiento que comprende una resina de poliuretano;

B = velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR en $\text{g}/\text{m}^2/\text{día}$ para el material de barrera que comprende además un reticulante catión metálico multivalente aplicado sobre la capa de recubrimiento; y

C = peso de recubrimiento en g/m^2 (en seco) de la capa de recubrimiento que comprende la resina de poliuretano.

Preferentemente $A/(B.C) > 2,5$. Más preferentemente $A/(B.C) > 5$, por ejemplo > 10 .

Las OTR anteriores, por ejemplo, pueden obtenerse cuando se usa una película de PET orientada biaxialmente tratada superficialmente por tratamiento corona de 12 μm de espesor, tal como por ejemplo una película de PET Mylar 800. El valor B de OTR, por ejemplo, puede obtenerse después de la aplicación de un reticulante a un peso de recubrimiento de 10 g/m^2 o menor, por ejemplo, 8 g/m^2 o menor.

El uso del sexto aspecto de la invención y el sistema del séptimo aspecto de la invención ventajosamente potencian las propiedades de barrera de una capa de recubrimiento que comprende una resina de poliuretano de manera que:

$A/(B.C.D) > 0,3$, en la que:

A = velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR para un material de barrera que comprende un sustrato recubierto con una capa de recubrimiento que comprende una resina de poliuretano;

B = velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR para el material de barrera que comprende además un reticulante de catión metálico multivalente aplicado sobre el recubrimiento de barrera; y

C = peso de recubrimiento en g/m^2 (en seco) de la capa de recubrimiento que comprende la resina de poliuretano; y

D = peso de recubrimiento en g/m^2 (en seco) de la capa de recubrimiento que comprende el reticulante.

Preferentemente $A/(B.C.D) > 0,4$. Más preferentemente $A/(B.C.D) > 0,8$, por ejemplo $> 1,3$. Las OTR anteriores, por ejemplo, pueden obtenerse cuando se usa una película sometida a tratamiento corona de 12 μm de espesor de una película de PET orientada biaxialmente, tal como por ejemplo una película de PET Mylar 800.

La OTR de las muestras recubiertas, por ejemplo, puede determinarse en un dispositivo de ensayo de permeabilidad a gas Mocon Oxtran 2/21 a 23 °C y 90 % de humedad relativa (HR). La MVTR de las muestras recubiertas, por ejemplo, puede determinarse en un equipo de ensayo Mocon Permatran-W 3/33 a 38 °C y 90 % de HR. La OTR por ejemplo, puede medirse usando el Método de Ensayo Normalizado ASTM D3985 para la Velocidad de Transmisión de Oxígeno Gas a través de una Película de Plástico y un Laminado usando un Sensor Culométrico. Otros métodos de ensayo adecuados incluyen el Método de Ensayo Normalizado ASTM F1927 para la determinación de la Velocidad de Transmisión de Oxígeno Gas, Permeabilidad y Permanencia a una Humedad Relativa Controlada a través de Materiales de Barrera usando un Detector Culométrico y el Método de Ensayo Normalizado ASTM F2622 para Velocidad de Transmisión de Oxígeno Gas a través de una Película de Plástico y un Laminado usando diversos Sensores. La MVTR, por ejemplo, puede medirse usando el Método de Ensayo Normalizado ASTM F1249-06 para Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua a través de una Película de Plástico y un Laminado usando un Sensor de Infrarrojos Modulado. Otros métodos de ensayo adecuados incluyen el Método de Ensayo Normalizado ASTM E398-03 para Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua de Materiales Laminados usando Medición de Humedad Relativa Dinámica y el Método de Ensayo Normalizado ASTM D1434 para determinar las Características de Permeabilidad a Gas de una Película de Plástico y un Laminado.

En la presente solicitud, las propiedades de barrera para gas se expresan como propiedades de barrera para oxígeno. Sin embargo, se entiende que las propiedades de barrera para oxígeno, expresadas como velocidades de transmisión de oxígeno (OTR) simplemente es un ensayo que es indicativo de una resistencia de barrera prácticamente a cualquier material de gasificación que un formulador está intentando inhibir que escape del material de uso final (por ejemplo, un envase alimentario). Se incluye, aunque sin limitación, nitrógeno, dióxido de carbono y otros gases, agua, aromáticos y/o compuestos aromáticos entre otros.

Se ha descubierto que algunas ventajas de los recubrimientos de barrera de la presente solicitud incluyen:

- No hay necesidad de materiales en forma de nanopartículas para fomentar las barreras para gas y vapor húmedo, reduciendo las preocupaciones para la salud.
- Debido a la ausencia de recubrimientos de tipo PVDC o películas extruidas, los materiales de envasado que incluyen el recubrimiento de la invención son medioambientalmente más favorables.
- El poliuretano no incluye trietilamina, que tiene el potencial de quedar retenida, conduciendo a cuestiones de migración dentro del envase o artículo pretendido.
- Los recubrimientos de la invención permiten una aplicación de película de peso bajo, por ejemplo aproximadamente 4-6 gsm en húmedo.
- El catión metálico multivalente puede aplicarse a un bajo peso de película, por ejemplo aproximadamente 4 gsm en húmedo.
- Confiere propiedades de barrera para gas y vapor húmedo superiores.
- Posibilita tiempos de secado rápidos.
- No necesita curado térmico.

La presente invención se ha descrito en detalle, incluyendo las realizaciones preferidas de la misma. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la materia, tras considerar la presente divulgación, pueden realizar modificaciones y/o mejoras a esta invención que están dentro del alcance y espíritu de la invención.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ayudan a ilustrar esta invención. Los siguientes ejemplos ilustran aspectos específicos de la presente invención y no pretenden limitar el alcance de los mismos en ningún sentido y no deberían considerarse así.

Las velocidades de transmisión de oxígeno de las muestras recubiertas se determinaron en una máquina de ensayo de permeabilidad a gas Mocon Oxtran 2/21 a 23 °C y 90 % de humedad relativa (HR). Las transmisiones de vapor húmedo de las muestras recubiertas se determinaron en una máquina de ensayo Mocon Permatran-W 3/33 a 38 °C y 90 % de HR. Los sustratos usados en todos los casos eran cualquiera de Mylar 800 (calibre 12 µm) sometido a un tratamiento por descarga corona, poliamida orientada (calibre 30 µm) o polipropileno (por ejemplo, MB400 calibre 23 µm). Los recubrimientos se aplicaron con una barra 1 K N° 0 y N° 1 (4 gsm y 6 gsm en húmedo, respectivamente) y se secaron en un flujo templado de aire (las impresiones de laboratorio se secaron con un secador de pelo) hasta que dejaron de ser pegajosas. En cada caso, se aplicó el poliuretano soluble en disolvente seguido de la solución de catión metálico, pues esta es la configuración preferida. Sin embargo, el orden podría cambiarse, (es decir, la solución de catión se imprime en primer lugar y el poliuretano se imprime encima). Aunque la realización preferida es un único recubrimiento de cada uno del uretano y el catión para formar un sistema de dos recubrimientos sinérgico, la presente solicitud no está limitada a esta configuración. En otras realizaciones, pueden aplicarse múltiples capas de poliuretano y catión en cualquier número u orden. De esta manera, la presente solicitud no está limitada a un único recubrimiento de poliuretano y un único recubrimiento de catión aunque, como se mostrará, es necesario al menos un recubrimiento de cada uno para obtener unas buenas propiedades de barrera para gas y vapor húmedo.

El tratamiento de la superficie es un método conocido para mejorar la resistencia de enlace y podría usarse cualquier método conocido en la técnica (corona, llama, plasma, etc.). Sin embargo, el tratamiento superficial es opcional y no es un requisito. Sería posible también usar sustratos que no estén tratados superficialmente siempre y cuando los laminados producidos a partir de los sustratos no tratados superficialmente presenten un rendimiento de resistencia a enlace aceptable. En los presentes ejemplos, los laminados se prepararon aplicando el sistema de dos recubrimientos a los sustratos tratados superficialmente por tratamiento corona. Se aplicó un adhesivo sobre la parte superior del sistema de dos recubrimientos secado y después se laminó al lado tratado de poli(eteno) de calibre 30 µm. El adhesivo usado fue suministrado por Coim, NC250A junto con el Catalizador CA 350 y se preparó de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes y se aplicó para conseguir un peso de película seca final de aproximadamente 2,5 gsm. Los laminados después se almacenaron durante 7 días a 35 °C para asegurar un curado total del adhesivo basado en isocianato. Los laminados después se ensayaron para la resistencia de enlace (N/15 mm) y las propiedades de barrera para oxígeno.

Poliuretanos solubles en disolvente

Síntesis de un poliuretano soluble en disolvente (PU) con propiedades innatas de barrera para gas y vapor húmedo. El peso molecular promedio del PU varía de acuerdo con el disolvente, cantidades de reactivos, catalizador y tipos de polioli, etc., sin embargo para un poliuretano soluble en disolvente de la invención, el peso molecular preferentemente sería de 500 – 900.000, más preferentemente de aproximadamente 500 a 600.000, lo más preferentemente de 500 a 150.000.

PU 1: Se cargó un recipiente con 2,78 partes de 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 6,97 partes de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 9,77 partes de polioli, por ejemplo bishidroxiethyl tereftalato y 1,76 partes de ácido

2,2-dimetilol propiónico en 78,7 partes de metiletil cetona como el disolvente. El recipiente se purgó con nitrógeno y se agitó a 80 °C durante 3 a 10 horas hasta que no quedaron isocianatos sin reaccionar.

PU 2: Se cargó un recipiente con 2,96 partes de 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 8,4 partes de diisocianato de isoforona, 10,4 partes de polioliol, por ejemplo bishidroxietil tereftalato y 1,82 partes de ácido 2,2-dimetilol propiónico en 76,34 partes de metiletil cetona como el disolvente. El recipiente se purgó con nitrógeno y se agitó a 80 °C durante 3 a 10 horas hasta que no quedaron isocianatos sin reaccionar.

PU 3: Se cargó un recipiente con 2,91 partes de 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 9,87 partes de metilen-bis(4-ciclohexil isocianato), 10,23 partes de polioliol, por ejemplo bishidroxietil tereftalato y 1,79 partes de ácido 2,2-dimetilol propiónico en 75,2 partes de metiletil cetona como el disolvente. El recipiente se purgó con nitrógeno y se agitó a 80 °C durante 3 a 10 horas hasta que no quedaron isocianatos sin reaccionar.

PU 4: Se cargó un recipiente con 14,66 partes de metilen-bis(4-ciclohexil isocianato), 10,65 partes de polioliol, por ejemplo bishidroxietil tereftalato y 2,04 partes de ácido 2,2-dimetilol propiónico en 72,65 partes de metiletil cetona como el disolvente. El recipiente se purgó con nitrógeno y se agitó a 80 °C durante 3 a 10 horas hasta que no quedaron isocianatos sin reaccionar.

Poliuretanos dispersables en agua

Síntesis de una dispersión de poliuretano (PU) en disolventes miscibles en agua con propiedades innatas de barrera para gas y vapor húmedo.

PU 5: Se cargó un recipiente con 5,8 partes de diisocianato de isoforona, 11,9 partes de metilen-bis(5-ciclohexil isocianato), 12,9 partes de polioliol, por ejemplo bishidroxietil tereftalato y 1,7 partes de ácido 2,2-dimetilol propiónico en 64,6 partes de metiletil cetona como el disolvente. El recipiente se purgó con nitrógeno y se agitó a 80 °C durante 3 a 10 horas hasta que se alcanzó el valor de isocianato deseado de 0,0398 equivalentes molares (determinado por valoración). La temperatura de reacción se redujo a 50 °C y se añadieron 3,2 partes de 2[2-aminoetil]amino]etanol como el agente de prolongación de cadena. Después de 30 minutos se añadieron 90 gramos de etanol y la reacción se dejó en agitación durante 30 minutos más. Se añadieron 13 gramos de agua desionizada y la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La metiletil cetona se retiró a presión reducida produciendo una dispersión de poliuretano (PU5) que tenía un contenido de sólidos del 41 % de sólidos y un valor de ácido de 17,8 mg KOH.g⁻¹.

PU 6: Se cargó un recipiente con 4,98 partes de 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 10,28 partes de 1,3-bis(isocianato-metil)ciclohexano, 2,71 partes de etilenglicol y 1,47 partes de ácido 2,2-dimetilol propiónico en 8,76 partes de metiletil cetona como el disolvente. El recipiente se purgó con nitrógeno y se agitó a 80 °C durante 3 a 5 horas hasta que se obtuvo el valor de isocianato deseado de 0,076 equivalentes molares. El prepolímero formado se enfrió a 40-50 °C y después se neutralizó con 1,05 partes de trietilamina. Después de agitar el prepolímero durante 40 minutos a 40-50 °C, el prepolímero se enfrió a 25-30 °C y después se dispersó en 68,42 partes de agua desionizada a 2000 rpm usando un agitador dispermat-CV. Se añadieron 2,33 partes de 2[2-aminoetil]amino]etanol como el agente de prolongación de cadena. Una vez completado, la metiletil cetona se retiró a presión reducida, produciendo una dispersión de poliuretano basada en agua (PU1) que tenía un contenido de sólidos del 31 % de sólidos y un valor de ácido de 24,3 mg KOH.g⁻¹.

Takelac WPB-341 es una resina de poliuretano comercial obtenida de Mitsui Chemicals, Inc. La resina de ejemplo PUD1 descrita en el documento EP 1 674 529 es muy parecida a Takelac WPB-341.

Recubrimientos de barrera

En los ejemplos comparativos descritos a continuación, los poliuretanos descritos anteriormente se recubrieron sobre películas de sustrato y se determinaron las propiedades de barrera. En los recubrimientos de barrera ejemplares de la invención, se aplicó un recubrimiento adicional de un catión metálico multivalente sobre el recubrimiento de poliuretano y las propiedades de barrera se determinaron de nuevo.

Los cationes metálicos multivalentes se suministraron como soluciones acuosas y/o se ajustaron con un disolvente orgánico. Como alternativa, los cationes metálicos pueden suministrarse en un sistema basado en disolvente. En los ejemplos mostrados en las Tablas 1 y 2, se utiliza una solución al 23 % en peso de ZnO suministrada por BASF como el agente reticulante y/o agente quelante de la estructura básica. El peso de recubrimiento de la solución de ZnO era de 6 gsm aplicado usando una barra K del N° 1.

Tabla 1: Velocidades de transmisión de oxígeno y de transmisión de vapor húmedo de recubrimientos superficiales.

Ejemplo	Sólidos	PU	Sustrato	Catión metálico	OTR 90 % HR, 23 °C	MVTR 90 % HR, 38 °C
PET Mylar 800 no recubierto	-	-	PET Mylar 800	-	100-112	35-40
OPP (MB400) no recubierto	-	-	OPP MB400	-	>1500	4-8
Ejemplo 1A: comparativo (sin catión)	19	1	PET Mylar 800	Ninguno	88	42
Ejemplo 1B: inventivo (con catión)	19	1	PET Mylar 800	ZnO	3	9
Ejemplo 1C: inventivo (con catión)	19	1	PET Mylar 800	ZnO	5	8
Ejemplo 1D: inventivo (con catión)	19	1	OPP MB400	ZnO	3,7	1,8
Ejemplo 1E: inventivo (con catión)	19	1	OPA	ZnO	1,3	10,9
Ejemplo 2A: comparativo (sin catión)	28	2	PET Mylar 800	Ninguno	91	38
Ejemplo 2B: inventivo (con catión)	28	2	PET Mylar 800	ZnO	11,2	14
Ejemplo 3A: comparativo (sin catión)	31	3	PET Mylar 800	Ninguno	86	45
Ejemplo 3B: inventivo (con catión)	31	3	PET Mylar 800	ZnO	9,23	11,9
Ejemplo 4A: comparativo (sin catión)	27	4	PET Mylar 800	No	98	44
Ejemplo 4B: inventivo (con catión)	27	4	PET Mylar 800	ZnO	1,8	16
Ejemplo 5A: comparativo (sin catión)	41	5	PET Mylar 800	No	76	42
Ejemplo 5B: inventivo (con catión)	41	5	PET Mylar 800	ZnO	4,3	14
*Ejemplo 1C: se neutralizó PU 1 con amoniaco en etanol (20-40 %)						

5 Los resultados mostrados en la Tabla 1 demuestran las excelentes propiedades de barrera para gas y vapor húmedo cuando se usa el sistema de dos recubrimientos de la presente solicitud. En cada caso, los recubrimientos de PU y de catión metálico se aplicaron usando una barra 1 K a un peso de recubrimiento de 6 gsm neto.

10 Las propiedades de barrera para oxígeno de la película de PET Mylar 800 sin recubrir son las siguientes: una película de 12 µm de espesor a 23 °C y 90 % de HR tiene una OTR de aproximadamente 100-112 cm³/m²/día. Las propiedades de barrera para vapor húmedo de la película de PET Mylar 800 son las siguientes: PET de 12 µm de espesor a 38 °C y 90 % de HR tiene una MVTR de aproximadamente 35-40 g/m²/día.

15 Una resina de poliuretano desprovista de cualquier material en forma de partículas, por ejemplo el PU1 preparado como en el caso anterior, aplicado como un solo recubrimiento (Ejemplo 1A) no proporciona suficientes propiedades de barrera al 90 % de HR. Sin embargo, una aplicación de solución de ZnO a 6 gsm en húmedo, aplicado en este ejemplo sobre la parte superior del recubrimiento de dispersión de poliuretano (Ejemplo 1B), produce una reducción de 29 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno y una reducción de 4,7 veces en la velocidad de transmisión de vapor húmedo.

20 Se producen resultados similares para los sustratos OPA y más destacablemente para OPP (MB400). Las propiedades de barrera para el oxígeno de la película no recubierta con MB400 (23 µm de espesor, 23 °C y 90 % de HR) es >1500 cm³/m²/día. De esta manera, la OTR de las propiedades de barrera para gas de la película de base MB400 se reducen en casi 400 veces con el sistema de 2 recubrimientos, con un recubrimiento de barrera de 3 µm

de espesor. Las propiedades de barrera para vapor húmedo de una película de MB400 no recubierta son las siguientes: MB400 de 23 µm de espesor a 38 °C y 90 % de HR tiene una MVTR de aproximadamente 4-8 g/m²/día. De esta manera, la MVTR se reduce en >50 % con el sistema de 2 recubrimientos, cuando se comparada con la película base de MB400.

5

Tabla 2: Velocidades de transmisión de oxígeno y de transmisión de vapor húmedo de recubrimientos superficiales preparados a partir de la dispersión de poliuretano de ejemplo PU6 y dispersiones de poliuretano comerciales.

Ejemplo	PU	Neutralización con amoniaco	Peso de recubrimiento de PU	Sustrato	Catión Metálico	OTR 90 % HR, 23 °C	MVTR 90 % HR, 38 °C
No recubierto (control)		-	-	PET Mylar 800	-	100-112	35-40
Ejemplo 6A (Comparativo)	PU6	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Ninguno	73	27
Ejemplo 6B (Inventivo)	PU6	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Sí	4,5	6
Ejemplo 7A (Comparativo)	Takelac WPB-341	no	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Ninguno	70	33
Ejemplo 7B (Inventivo)	Takelac WPB-341	no	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Sí	2,91	6
Ejemplo 8A (Comparativo)	Takelac WPB-341	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Ninguno	68	32
Ejemplo 8B (Inventivo)	Takelac WPB-341	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Sí	0,34	5,6
Ejemplo 10 (Inventivo)	Takelac WPB-341	sí	barra K N° 0 (4 gsm)	PET Mylar 800	Sí	1,4	8,2
Ejemplo 11 (Inventivo)	Takelac WPB-341	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	OPA	Sí	0,22	11,1
Ejemplo 12 (Inventivo)	Takelac WPB-341	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	OPP	Sí	1,68	2,2
Ejemplo 13 (Comparativo)	Joncryl 90	sí	barra K N° 1 (6 gsm)	PET Mylar 800	Sí	95	46

Nota: Todos los ejemplos en la Tabla 2 se neutralizaron con amoniaco con la excepción de los Ejemplos 7A y 7B, que están basado en Takelac WPB-341 comercial que contenía trietilamina. En el caso de los Ejemplos 8A y 8B, también basados en Takelac WPB-31, la trietilamina se retiró y se sustituyó por amoniaco. En todos los casos el contenido de sólidos del recubrimiento de poliuretano era 31.

10 Los resultados mostrados en la Tabla 2 demuestran las excelentes propiedades de barrera para gas y vapor húmedo cuando se usa un sistema de dos recubrimientos de la presente solicitud.

15 Las propiedades de barrera para oxígeno de la película de PET Mylar 800 no recubierta son las siguientes: una película de 12 µm de espesor a 23 °C y 90 % de HR tiene una OTR de aproximadamente 100-112 cm³/m²/día. Las propiedades de barrera para vapor húmedo de la película de PET Mylar 800 son las siguientes: PET de 12 µm de espesor a 38 °C y 90 % de HR tiene una MVTR de aproximadamente 35-40 g/m²/día.

20 Una resina de poliuretano desprovista de cualquiera material en forma de partículas, por ejemplo PU1 preparado como se ha descrito anteriormente, aplicado como un único recubrimiento (Ejemplo 6A) no proporciona suficientes propiedades de barrera al 90 % de HR. Sin embargo, una aplicación de una solución de ZnO a 6 g/m² en húmedo, aplicado en este ejemplo sobre la parte superior del recubrimiento de dispersión de poliuretano (Ejemplo 6B), produce una reducción de 16 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno y una reducción de 4,5 veces en la velocidad de transmisión de vapor húmedo.

25 Se aplicó Mitsui Takelac WPB-341, una dispersión de poliuretano de barrera para gas comercial a los mismos pesos y contenido de sólidos del recubrimiento, y se ensayó en condiciones idénticas a las de los Ejemplos 6A y 6B. Como una recubrimiento único, el Ejemplo 7A produce resultados similares de barrera para oxígeno y vapor húmedo (insuficientes) que el Ejemplo 6A. Un recubrimiento de solución de ZnO a 6 gsm en húmedo, aplicado sobre la parte superior de WPB-341 produce una reducción de 24 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno y una reducción de 5,5 veces en la velocidad de transmisión de vapor húmedo (Ejemplo 7B).

30 Análogamente, un recubrimiento de un poliuretano de barrera comercial neutralizado con amoniaco y posteriormente sobrerrecubierto con una solución de ZnO a 6 gsm en húmedo (Ejemplo 8B), produce una impresionante reducción

de 200 veces en la velocidad de transmisión de oxígeno y una reducción de casi 6 veces en la transmisión de vapor húmedo en comparación con un único recubrimiento (Ejemplo 8A). En comparación con la película base de Mylar 800 no recubierta, las propiedades de barrera para gas del Ejemplo 8B da como resultado una reducción de aproximadamente 300 veces en OTR, y una reducción de aproximadamente 7 veces en MVTR.

Se producen resultados similares para OPA y más destacablemente para OPP (MB400). Las propiedades de barrera para oxígeno de la película no recubierta de MB400 (23 µm de espesor, 23 °C y 90 % de HR) es >1500 cm³/m²/día. La OTR de barrera para gas con las propiedades de la película base MB400 se reducen en casi 900 veces con el sistema de 2 recubrimientos, con recubrimiento de barrera de 3 µm de espesor. La MVTR se reduce en >50 % cuando se compara con la película base, MB400 no recubierto (OPP). Aunque sin quedar limitado a teoría particular alguna, es posible que el ZnO reticule los grupos carboxílicos del poliuretano en la superficie, con un grado de penetración en el recubrimiento de poliuretano, accediendo a los grupos carboxílicos dentro del recubrimiento y/o por debajo de la superficie del recubrimiento. Puede funcionar también un mecanismo secundario dentro del recubrimiento, implicando un mecanismo de quelación entre el ZnO y la estructura básica del uretano. Esto provoca una reducción drástica en el volumen libre dentro del recubrimiento de polímero y propiedades superiores de barrera para gas. Para comprender aún mejor el mecanismo o el papel de los grupos carboxílicos y la quelación a la estructura básica de uretano, se sobrerrecubrió Joncryl 90 (una emulsión acrílica desprovista de cualquier grupo uretano), con una solución de ZnO (Ejemplo 13), y no se observó una potenciación de las propiedades de barrera.

Tradicionalmente, los poliuretanos han presentado una excelente resistencia de adhesión y de enlace de laminado a una diversidad de superficies y sustratos. Se realizó un ensayo para medir las resistencias de enlace del sistema de 2 recubrimientos de la invención.

Tabla 3: Resistencias de enlace a laminado sobre diversos sustratos usando los sistemas de recubrimiento de los Ejemplos 1B y 6B

Sustrato	Sistema de Barrera	Resistencia de Enlace de Laminado a PE N/15 mm
PET 12 µm	(1) PU1, (2) solución de ZnO	2,0
OPP 12 µm	(1) PU1, (2) solución de ZnO	1,8
PET 12 µm	(1) PU6 + (2) solución de ZnO	1,8
OPP 12 µm	(1) PU6 + (2) solución de ZnO	1,5
OPA 30 µm	(1) PU6 + (2) solución de ZnO	5,3 (FT)

Nota: Una resistencia de enlace a laminado de >1 N/15 mm se considera un resultado aceptable. Durante el ensayo de resistencia de enlace, un desgarro de la película de poliéster (FT) indicaría una probable resistencia de enlace mayor de 3,0 N/15 mm. En el caso de OPA, como se muestra en la Tabla 2, el desgarro de la película ocurriría a una resistencia de enlace de 5,3, lo que indica que la resistencia de enlace real sería mayor de >5,3 y bastante por encima del umbral para un resultado aceptable.

La Tabla 3 confirma que el sistema de 2 recubrimientos que utiliza ZnO, que actúa de forma sinérgica con el poliuretano para dar buenas propiedades de barrera para gas y húmedas, produce también estructuras laminadas con buenas propiedades de resistencia de enlace.

Tabla 4: Valores de OTR y MVTR de laminados fabricados a partir de los Ejemplos 1B y 6B (Sistema de 2 recubrimientos de la invención) frente a laminados fabricados a partir de los Ejemplos 1A y 6A (sin recubrimiento con catión)

Estructura del laminado	Adhesivo del laminado	Sistema de barrera	OTR del laminado cm ³ /[m ² - día] 90 % de HR, 23 °C	MVTR del laminado g/[m ² - día] 90 % de HR, 38 °C
PET:PU1:adhesivo:PE (comparativo)	NC250A	PU 1 únicamente	95	6,5
OPP:PU1:adhesivo:PE (comparativo)	NC250A	PU 1 únicamente	1200	3,5
PET:PU1:ZnO:adhesivo:PE (Inventivo)	NC250A	sistema de 2 recubrimientos (PU1 + ZnO)	1,8	2,8
OPP:PU1:ZnO:adhesivo:PE (Inventivo)	NC250A	sistema de 2 recubrimientos (PU1 + ZnO)	5,7	2,1
PET:PU6:adhesivo:PE (comparativo)	NC250A	PU6 únicamente	95	6,5
OPP:PU6:adhesivo: PE (comparativo)	NC250A	PU6 únicamente	1200	3,5
PET:PU6:ZnO:adhesivo: PE(Inventivo)	NC250A	sistema de 2 recubrimientos (PU6+ ZnO)	1,8	2,8

Estructura del laminado	Adhesivo del laminado	Sistema de barrera	OTR del laminado cm³/[m² - día] 90 % de HR, 23 °C	MVTR del laminado g/[m² - día] 90 % de HR, 38 °C
OPP:PU6:ZnO:adhesivo:PE (Inventivo)	NC250A	sistema de 2 recubrimientos (PU6 + ZnO)	5,7	2,1

En todos los laminados NC250A y CA350 (Novacote 250 A: B (CA350) en una relación de 20:1) se usó un adhesivo de poliuretano de dos componentes disponible en COIM de Settimo Milanese, Italia como el adhesivo aplicado a 12 gsm en húmedo al 40 % de sólidos no volátiles.

5

La Tabla 4 confirma que los laminados totalmente formados, incluyendo adhesivo, fabricados con el sistema de 2 recubrimientos de la presente solicitud, presentan buenas propiedades de barrera para gas y vapor húmedo, mientras que aquellos que se fabrican con la dispersión de poliuretano en solitario (sin el recubrimiento con catión) no presentan buenas propiedades de barrera para gas y vapor.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preparar una capa de barrera que comprende la etapa de aplicar un segundo recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente sobre un primer recubrimiento, comprendiendo el primer recubrimiento una resina de poliuretano.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el primer recubrimiento comprende una resina de poliuretano dispersable en agua o una resina de poliuretano soluble en disolvente orgánico.
- 10 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el primer recubrimiento comprende una combinación de la resina de poliuretano y un agente neutralizante.
4. Un sistema de barrera de dos recubrimientos para su uso en el método de la reivindicación 1, que comprende:
 - 15 a. un primer recubrimiento que comprende una resina de poliuretano; y
 - b. un segundo recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente.
5. El sistema de barrera de dos recubrimientos de la reivindicación 4, en el que el primer recubrimiento es una dispersión de una resina de poliuretano, especialmente una resina de poliuretano neutralizada, en un disolvente acuoso o miscible en agua, o en el que el primer recubrimiento es una solución de una resina de poliuretano en un disolvente orgánico.
- 20 6. El sistema de barrera de dos recubrimientos de la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que al menos un 10 % en peso de la resina de poliuretano está constituido por grupos uretano y grupos urea, si estuvieran presentes.
- 25 7. El sistema de barrera de dos recubrimientos de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la resina de poliuretano es el producto de reacción de un diisocianato y uno o varios de los polioles seleccionados de polioles C₂₋₁₀ y/o polioles que tienen un peso molecular (M_r) no mayor de 350.
- 30 8. El sistema de barrera de dos recubrimientos de la reivindicación 7, en el que el uno o más polioles incluye un polihidroxiácido.
9. El sistema de barrera de dos recubrimientos de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la resina de poliuretano incluye grupos ácido.
- 35 10. El sistema de barrera de dos recubrimientos de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, que proporciona una velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de HR y 23 °C no mayor de 8 cm³/m²/día, cuando el primer recubrimiento se aplica a un peso de recubrimiento de 12 g/m² o menor a una película de PET orientado biaxialmente tratada superficialmente por tratamiento corona de 12 μm de espesor y el segundo recubrimiento se aplica sobre el primer recubrimiento y/o que proporciona una velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % de HR y 38 °C no mayor de 15 g/m²/día, cuando el primer recubrimiento se aplica a un peso de recubrimiento de 12 g/m² o menor a una película de PET orientado biaxialmente tratada superficialmente por tratamiento corona de 12 μm de espesor y el segundo recubrimiento se aplica sobre el primer recubrimiento.
- 40 11. El sistema de barrera de dos recubrimientos de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que no más de aproximadamente un 10 % en peso del contenido total de sólidos del primer y segundo recubrimientos son materiales de carga laminar inorgánica.
- 45 12. Una composición de recubrimiento para su uso en la preparación del primer recubrimiento del método de la reivindicación 1, que comprende la resina de poliuretano como se ha definido en la reivindicación 9 disuelta en un disolvente orgánico.
- 50 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina de poliuretano es como se ha definido adicionalmente en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
- 55 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de barrera se prepara usando el sistema de barrera de dos recubrimientos de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11.
- 60 15. Una capa de barrera que comprende el producto de la resina de poliuretano y un reticulante de catión metálico multivalente, preparado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 13 o 14.
- 65 16. Un material de barrera que comprende la capa de barrera de la reivindicación 15 sobre un sustrato.
17. La capa de barrera de la reivindicación 15 o el material de barrera de la reivindicación 16, que proporcionan una velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de HR y 23 °C no mayor de 8 cm³/m²/día, en la que un peso de recubrimiento de la resina de poliuretano no es mayor de 12 g/m², y/o que proporcionan una velocidad de

transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % de HR y 38 °C no mayor de 15 g/m²/día, en la que un peso de recubrimiento de la resina de poliuretano no es mayor de 12 g/m².

5 18. Uso de un reticulante de catión metálico multivalente para potenciar las propiedades de barrera de un material de barrera que comprende una capa de recubrimiento que incluye una resina de poliuretano recubierta sobre un sustrato, comprendiendo el uso la etapa de aplicar una composición de recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente sobre la capa de recubrimiento.

10 19. El uso de la reivindicación 18 en el que la resina de poliuretano es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.

15 20. El uso de la reivindicación 18 o la reivindicación 19, en el que la etapa de aplicar la composición de recubrimiento que comprende un reticulante de catión metálico multivalente reduce la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) al 90 % de HR y 23 °C en cm³/m²/día de la capa de recubrimiento en al menos un 50 % y/o reduce la velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) al 90 % de HR y 38 °C en g/m²/día de la capa de recubrimiento en al menos un 10 %.

20 21. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que $A/(B.C) > 2$, en el que:

25 A = velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR en g/m²/día para el material de barrera que incluye un sustrato recubierto con la capa de recubrimiento que comprende la resina de poliuretano;
 B = velocidad de transmisión de oxígeno a 23 °C y 90 % de HR en g/m²/día para el material de barrera que comprende además un reticulante de catión metálico multivalente aplicado sobre la capa de recubrimiento; y
 C = peso de recubrimiento en g/m² (en seco) de la capa de recubrimiento,
 y/o en el que no más del 10 % en peso del contenido total de sólidos de la capa de recubrimiento y la composición de recubrimiento son materiales laminares inorgánicos.

30 22. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 13, o 14, la capa de barrera de la reivindicación 15 o la reivindicación 17, el material de barrera de la reivindicación 16 o la reivindicación 17, o el uso de una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que menos de aproximadamente el 5 % en peso de la capa de barrera son materiales de carga laminares inorgánicos, o en el que menos de o igual al 2 % en peso del contenido de sólidos de la capa de barrera son materiales de carga laminares inorgánicos, o en el que la capa de barrera no incluye materiales de carga laminares inorgánicos.

35 23. Una película laminada que incluye, o un material de envasado que incorpora, el material de barrera de una cualquiera de las reivindicaciones 16, 17 y 22.