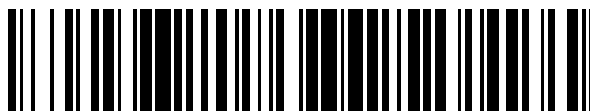


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 994**

51 Int. Cl.:

C08J 7/02 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C09D 125/06 (2006.01)

B65D 81/34 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

D01F 6/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2011 E 11810614 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2658904**

54 Título: **Forma cristalina nanoporosa desordenada de poliestireno sindiotáctico, procedimiento para su preparación y artículos que comprenden la misma**

30 Prioridad:

30.12.2010 IT MI20102460

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

08.04.2016

73 Titular/es:

**NANO ACTIVE FILM S.R.L. (100.0%)
Via Ponte don Melillo
84084 Fisciano (SA), IT**

72 Inventor/es:

**ALBUNIA, ALEXANDRA ROMINA;
BIANCHI, RICCARDO;
DI MAIO, LUCIANO;
GALIMBERTI, MAURIZIO;
GUERRA, GAETANO;
PANTANI, ROBERTO y
SENATORE, STANISLAO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 565 994 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

Forma cristalina nanoporosa desordenada de poliestireno sindiotáctico, procedimiento para su preparación y artículos que comprenden la misma.

5 La presente invención se refiere a una forma cristalina nanoporosa desordenada de poliestireno sindiotáctico, a un procedimiento para su preparación y a artículos que comprenden la misma.

10 El poliestireno sindiotáctico (s-PS) es un polímero termoplástico semicristalino que muestra un polimorfismo muy complejo, como se ha informado, por ejemplo, por G. Milano, G. Guerra, *Progress in Materials Science* 2009, 54, p. 68. En particular, pueden obtenerse habitualmente dos formas cristalinas (α y β), caracterizadas por conformaciones de cadena en zig-zag planas, mediante procedimientos de fabricación en masa fundida, mientras que las otras tres formas cristalinas (γ , δ y ϵ), caracterizadas por conformaciones de cadena helicoidales s(2/1)2, se obtienen a partir de procedimientos de fabricación en solución.

15 Algunas de las formas cristalinas de poliestireno sindiotáctico son nanoporosas, como se ha informado por C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Macromolecules*, 1997, 30, p. 4147-4152, y por V. Petraccone, O. Ruiz de Ballesteros, O. Tarallo, P. Rizzo, G. Guerra, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, p. 3663. Estas formas cristalinas nanoporosas son formas δ o ϵ . En particular, la forma δ se caracteriza por espectros de difracción de rayos X que presentan reflexiones de intensidad superiores en 2θ (CuK α) aproximadamente igual a 8,4°, 10,6°, 13,4°, 16,8°, 20,7° y 23,5. La forma ϵ está caracterizada, por el contrario, por un espectro de difracción de rayos X que presenta reflexiones de intensidad superiores en 2θ (CuK α) aproximadamente igual a 6,9°, 8,2°, 13,8°, 16,4°, 20,5°, 23°.

20 El s-PS en las formas δ y/o ϵ es capaz de absorber en la fase cristalina (es decir, de formar fases cocrystalinas con) compuestos orgánicos volátiles absorbidos a partir de mezclas gaseosas o líquidas, también cuando esos compuestos están presentes en concentraciones bajas. Estas formas cristalinas nanoporosas de s-PS son, por lo tanto, útiles, por ejemplo en procedimientos de separación molecular.

25 Además, las formas nanoporosas de s-PS absorben eficazmente etileno (A. Alburnia, T. Minucci, G. Guerra, J. *Mater. Chem* 2008, 18, 1046) y dióxido de carbono (L. Annunziata, A. R. Alburnia, V. Venditto, G. Mensitieri, G. Guerra, *Macromolecules*, 2006, 39, 9166). Se ha propuesto, por lo tanto, que las películas constituidas por poliestireno sindiotáctico nanoporoso pueden utilizarse como material de envasado funcional activo para frutas y plantas, dado que son adecuadas para eliminar moléculas de etileno y de dióxido de carbono emitidas por estos productos.

30 Un envasado funcional activo se define como el que además de realizar la función primaria de contener un producto, también lleva a cabo otras funciones definidas como "activas", principalmente la función de mejorar la conservación del producto. En el caso de productos biológicamente activos, es decir, productos alimentarios tales como frutas y hortalizas o productos de floricultura, el envasado activo realiza la función de prolongar el tiempo durante el que estos productos permanecen frescos. El envasado activo es, por lo tanto, un sistema capaz de interactuar positivamente con un producto biológicamente activo, generalmente un alimento, o una planta, con el que está en contacto o al que está expuesto, con el fin de obtener prestaciones que no pueden obtenerse con el envasado convencional.

35 También es conocido que partiendo de las formas cristalinas nanoporosas δ y/o ϵ , mediante la absorción de moléculas huésped activas apropiadas, es posible formar fases cocrystalinas, generando de este modo materiales (en particular películas) con unas propiedades destacadas. Con respecto al procedimiento convencional de dispersión de las moléculas activas en fases poliméricas amorfas, estas fases cocrystalinas tienen la doble ventaja de reducir de forma considerable la difusividad de las moléculas huésped en el polímero y, si es necesario, de controlar la orientación de estas moléculas, también a nivel macroscópico. En particular, se han descrito películas de s-PS que presentan funciones especiales (ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas), generadas mediante la incorporación de moléculas huésped activas en fases cocrystalinas.

40 Dado que el poliestireno sindiotáctico comercialmente disponible se encuentra en forma α , para obtener las formas nanoporosas δ y/o ϵ debe transformarse en la forma δ o en la forma ϵ mediante tratamiento con compuestos orgánicos específicos, o disolviendo el s-PS (forma α) en disolventes orgánicos.

45 No obstante, los disolventes adaptados para transformar el poliestireno sindiotáctico de la forma α a una forma cocrystalina, de la que a su vez puede obtenerse la forma nanoporosa δ y/o ϵ , tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente, es decir, son disolventes tóxicos y/o nocivos tales como disolventes aromáticos o disolventes clorados. Por lo tanto, estas sustancias están excluidas de las sustancias que pueden utilizarse en la fabricación de materiales y objetos hechos de materiales plásticos previstos para que estén en contacto con productos comestibles según las regulaciones vigentes en la Unión Europea.

50 Los documentos WO 2005/012402, WO 2008/023331 y EP 1 190 767 A1 son documentos de patente que ilustran las tecnologías descritas anteriormente.

El documento WO 2005/012402 describe la preparación de productos microporosos de s-PS en forma δ disolviendo s-PS en cloroformo, formando un gel y extrayendo subsiguientemente el cloroformo utilizando un procedimiento de tratamiento con CO₂ supercrítico.

5 El documento WO 2008/023331 describe la preparación de materiales poliméricos de s-PS en forma ϵ disolviendo s-PS en cloroformo, obteniéndose la forma γ , tratando esta última una vez de nuevo con cloroformo y extrayendo a continuación el cloroformo utilizando un procedimiento de tratamiento con CO₂ supercrítico.

10 El documento EP 1 190 767 A1 describe la preparación de películas de s-SP que pueden absorber compuestos orgánicos tales como hidrocarburos. Estas películas (películas coladas) se obtienen mediante colada de una solución de s-PS en un disolvente aromático y eliminando subsiguientemente el disolvente.

15 La utilización de disolventes tóxicos y/o nocivos en las tecnologías de producción descritas anteriormente hace que los materiales obtenidos sean absolutamente inadecuados para la producción de envases destinados al sector de la alimentación.

RIZZO Paola y col.: "Thermal transitions of epsilon crystalline phases of syndiotactic polystyrene", MACROMOLECULES, American Chemical Society, Washington, DC, Estados Unidos, vol. 40, N° 26, 22 de noviembre de 2007, p. 9470-9474, divulga un material de s-PS nanoporoso, representando la figura 1, curva B, el pico de difracción principal para $2\theta < 15^\circ$ en $2\theta = 8,4^\circ$. Este valor está explícitamente indicado entre las curvas a y b y las ampliaciones de la figura 1 muestran claramente que los picos en el ángulo de difracción más reducido, para ambos espectros de las figuras 1a y 1b, están ubicados en $2\theta = 8,4^\circ$. Este valor está claramente fuera del intervalo 2θ de $8,7^\circ$ - $9,8^\circ$ que caracteriza el s-PS de la presente invención.

25 RIZZO Paola y col.: "Crystalline orientation in syndiotactic cast films", MACROMOLECULES, American Chemical Society, Washington, DC, Estados Unidos, vol. 35, N° 15, 16 de julio de 2002, p. 5854-5860, divulga un material de s-PS nanoporoso, representando la figura 1, curva B, el pico de difracción principal para $2\theta < 15^\circ$ en $2\theta = 8,37^\circ$, como se informa explícitamente en la primera fila, segunda columna de la tabla 2 de la página 5856. Este valor está claramente fuera del intervalo de $8,7^\circ$ - $9,8^\circ$ que caracteriza el s-PS de la presente invención.

30 DANIEL C. y col.: "Crystallization from the amorphous form of the nanoporous epsilon form of syndiotactic polystyrene", POLYMER, Elsevier Science Publishers B.V., GB, vol. 51, N° 20, 17 de septiembre de 2010, p. 4599-4605, divulga un material de s-PS nanoporoso que tiene las características estructurales mencionadas en el tercer párrafo de la página 4601, a saber: "*The chloroform treated α form sample (Fig. 1B) presents a similar crystallinity (nearly 30%) than the chloroform treated amorphous sample but clearly exhibits the δ crystalline form, with the typical intense (010) peak, in the low 2θ range, at $d=1.06$ nm ($2\theta_{CuK\alpha} \approx 8.4^\circ$) (Fig. 1B) instead of the ϵ crystalline form*". Por lo tanto, para la muestra de la figura 1B el pico de difracción principal para $2\theta < 15^\circ$ está ubicado en $2\theta = 8,4^\circ$. Es decir, bastante fuera del intervalo de $8,7^\circ$ - $9,8^\circ$ que caracteriza el s-PS de la presente invención.

40 Gowd E. B. y col.: "Structural phase transition of syndiotactic polystyrene": PROGRESS IN POLYMER SCIENCE Pergamon Press, Oxford; Vol. 34, N° 31 (29-03-01) p. 4599-4605 describe que el s-PS muestra cuatro modificaciones cristalinas (α , β , γ , δ) junto con formas intermedias. La figura 10 muestra la dependencia temporal del perfil de dispersión de rayos X medido en el proceso de cristalización inducida por disolvente de vidrio de s-PS a temperatura ambiente. Los picos de difracción para $2\theta < 15^\circ$ son diferentes de los picos de difracción que caracterizan el s-PS de la presente invención.

50 Ma W. y col.: "Direct formation of gamma form crystal of syndiotactic polystyrene from amorphous state in supercritical CO₂" MACROMOLECULES, American Chemical Society, Washington DC, Estados Unidos, vol. 37, N° 18, 31 de agosto de 2004, p. 6912-6917, describe el comportamiento de cristalización de s-PS amorfo en CO₂ supercrítico. La figura 1 muestra patrones WAXD de s-PS vítreo después de tratamiento con CO₂ supercrítico a 12 MPa y 35°C durante diferentes intervalos de tiempo. Los picos de difracción para $2\theta < 15^\circ$ son diferentes de los picos de difracción que caracterizan el s-PS de la presente invención.

60 También se conoce una forma cristalina desordenada de s-PS, definida como mesomórfica por C. Manfredi, C. De Rosa, G. Guerra, M. Rapacciuolo, F. Auriemma, P. Corradini, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, 196, p. 2795. Esta forma mesomórfica se caracteriza por un espectro de difracción de rayos X que muestra solo dos picos anchos centrados en 2θ (CuK α) aproximadamente igual a 10° y $19,5^\circ$. Esta forma mesomórfica, obtenida con un procedimiento térmico a partir de la forma δ , no absorbe cantidades significativas de etileno ni de dióxido de carbono.

También es conocido que el enfriamiento rápido de una fase fundida de s-PS, normalmente con velocidades de enfriamiento superiores a 50°C/min, conduce a la formación de s-PS completamente amorfo (G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini; *Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples; Macromolecules*, 1990, 23, 1539). No obstante, la literatura no describe cómo obtener s-PS amorfo con procedimientos diferentes al enfriamiento de una fase fundida.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un material adecuado para su utilización en el sector de productos funcionales activos, en particular en el sector del envasado funcional activo para el sector alimentario.

5 Otro objetivo es el de proporcionar un procedimiento para la preparación de este material que no implique la utilización de compuestos que tengan un impacto negativo sobre el medio ambiente, tales como disolventes tóxicos y/o nocivos.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar artículos funcionalmente activos que comprendan este material.

15 Un aspecto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a una nueva forma cristalina nanoporosa desordenada de poliestireno sindiotáctico, cuyo espectro de difracción de rayos X, medido mediante un difractómetro de polvo automático, se caracteriza por la presencia, en 2θ (CuK α) $< 15^\circ$, de solo dos picos ensanchados con máximos en los intervalos de $8,7^\circ < 2\theta$ (CuK α) $< 9,8^\circ$ y de $13,0^\circ < 2\theta$ (CuK α) $< 13,8^\circ$, y con una anchura a la semialtura de por lo menos 2° .

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de preparación de s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada definido anteriormente que se caracteriza por comprender las etapas de:

- 20 a) convertir el poliestireno sindiotáctico de la forma α comercialmente disponible en s-PS amorfo;
- b) tratar dicho s-PS amorfo con un agente de cocrystalización y obtener una forma cocrystalina de s-PS con dicho agente de cocrystalización;
- 25 c) eliminar dicho agente de cocrystalización y obtener s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada.

Otro aspecto de la invención se refiere a artículos funcionalmente activos que comprenden s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada. Más en particular, estos artículos son envases funcionalmente activos constituidos completa o parcialmente por s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada.

30 La expresión poliestireno sindiotáctico (s-PS) se refiere al polímero en el que la estructura sindiotáctica está presente por lo menos en partes grandes de la cadena, para permitir la cristalización.

35 Este polímero se obtiene mediante polimerización del estireno catalizada por un compuesto organometálico, según el procedimiento descrito en el documento EP 0 271 875. El poliestireno sindiotáctico está también disponible comercialmente, por ejemplo en los grados denominados "XAREC" SPS por Idemitsu. Dentro del ámbito de la presente invención, la definición de poliestireno sindiotáctico también comprende, además del homopolímero, copolímeros de estireno con olefinas $\text{CH}_2=\text{CH-R}$, en las que R es un alquil-arilo o un arilo sustituido que contiene 6-20 átomos de carbono, o con otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables, proporcionándose dichos copolímeros con una microestructura sindiotáctica predominante y con un contenido molar de estireno superior al 60%. Un ejemplo de estos copolímeros es el copolímero estireno/*p*-metilestireno.

45 El poliestireno sindiotáctico en la nueva forma cristalina nanoporosa denominada "nanoporosa desordenada" por los presentes inventores, que se caracteriza por el espectro de rayos X definido anteriormente, está también caracterizado por conformaciones de cadena helicoidales tal como se muestra mediante espectros de absorción de infrarrojos que muestran picos de absorción característicos, tales como los ubicados a 572 cm^{-1} y 502 cm^{-1} (como se ha descrito en detalle por Torres, F. Javier; Civaleri, Bartolomeo; Meyer, Alessio; Musto, Pellegrino; Alburnia, Alexandra R.; Rizzo, Paola; Guerra, Gaetano. Normal Vibrational Analysis of the Syndiotactic Polystyrene s(2/1)2 Helix. *Journal of Physical Chemistry B* (2009), 113(15), 5059-5071. Partiendo de estos espectros, también es posible evaluar la cantidad de polímero en conformación helicoidal regular, utilizada generalmente para evaluar el grado de cristalinidad de formas cristalinas helicoidales. Estas evaluaciones, realizadas por ejemplo con el procedimiento descrito en el documento por A.R. Alburnia, P. Musto, G. Guerra, FTIR spectra of pure helical crystalline phases of syndiotactic polystyrene, *Polymer* 2006, 47, 234-242, permite obtener grados de cristalinidad de entre el 5 y el 50%, similares a los obtenidos por las formas cristalinas helicoidales conocidas (γ , δ y ϵ). La combinación de la información que se deriva de los espectros de infrarrojos, que indica cantidades de cadena helicoidal similares a las presentes en otras formas cristalinas, con la información que se deriva de los espectros de difracción de rayos X, es decir, la presencia de unos pocos picos de difracción ensanchados, lleva a la conclusión de que la nueva forma cristalina se caracteriza por cristales desordenados muy pequeños.

60 El procedimiento para la preparación de s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada implica una primera etapa a) de obtención de s-PS amorfo que puede obtenerse con dos procedimientos diferentes, uno conocido del estado de la técnica (a_1) y otro nuevo (a_2) que, por lo tanto, constituye otro aspecto de la invención.

65 El procedimiento conocido (a_1) para formar s-PS amorfo consiste en el enfriamiento rápido de s-PS en fase fundida, citado previamente y descrito por G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini; *Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples*; *Macromolecules*, 1990, 23, 1539.

El procedimiento nuevo (a₂) consiste en el molido de gránulos de s-PS comerciales, por ejemplo en forma α (Figura IA) para obtener polvos de tamaño micrométrico que muestran un espectro de difracción de rayos X que no contiene picos claros sino solo dos halos anchos con una difracción máxima ubicada en ángulos de difracción 2θ CuKα aproximadamente iguales a 10° y 19,5° (Figura 1B).

Estos polvos de s-PS amorfo, que constituye el precursor del s-PS nanoporoso final deseado, no están descritos en la literatura y, por lo tanto, constituyen un objeto de la presente invención, al igual que el procedimiento relacionado para su preparación que se describe más adelante.

Los polvos de poliestireno sindiotáctico amorfo de tamaño micrométrico pueden obtenerse partiendo de gránulos de poliestireno sindiotáctico en forma cristalina α, mediante molido y subsiguiente cribado opcional.

El molido puede realizarse en la ausencia sustancial de todos los componentes líquidos o en presencia de por lo menos un medio de dispersión líquido tal como agua o un disolvente respetuoso con el medio ambiente, tal como acetato de etilo o metiletilcetona.

En una forma preferida, el molido se realiza a una temperatura de -100°C a 60°C, preferentemente de -50°C a 40°C, durante un periodo de 10 minutos a 7 horas, preferentemente de 1 hora a 3 horas.

Puede utilizarse cualquier triturador o molino convencional que opere tanto en seco como en húmedo y tanto en modo continuo como discontinuo, y que sea capaz de suministrar suficiente energía como para reducir los gránulos de poliestireno sindiotáctico a polvo que tenga un tamaño de grano ≤ 500 μm, preferentemente ≤ 300 μm, en el que la evaluación del tamaño de grano producido puede determinarse mediante cualquier técnica y/o equipo que permita la evaluación de la distribución del tamaño de partícula, tal como mediante cribado (por ejemplo: norma ASTM C136-06).

Preferentemente, se utilizan los siguientes tipos de molino: molinos de mortero, de disco, de bolas o de paletas. Estos tipos de molino pueden utilizarse tanto solos como en combinación entre sí en etapas subsiguientes.

Puede utilizarse cualquier instrumento capaz de cribar polvos y capaz de separar fracciones micrométricas. Pueden utilizarse tamices, de tipo manual o automático, con malla de acero o de nailon. Para tamices automáticos el movimiento puede ser tridimensional o giratorio.

La operación de cribado puede realizarse en seco o en húmedo. Los tamices que pueden utilizarse son, por ejemplo: Retsch serie AS 400, ANALYSETTE 3 PRO de Fritsch, y otros que elijan utilizar los expertos en la materia.

El procedimiento para la preparación de s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada implica una segunda etapa b) de tratamiento de s-PS amorfo con un agente de cocrystalización que proporciona una forma cocrystalina de s-PS con el agente de cristalización.

Los compuestos capaces de producir la formación de fases cocrystalinas en muestras amorfas de poliestireno sindiotáctico se definen en la presente descripción como "agentes de cocrystalización". El agente de cocrystalización se selecciona de un grupo de compuestos no tóxicos y/o no nocivos, permitidos por la legislación europea para la producción de artículos previstos para estar en contacto con alimentos.

El compuesto debe satisfacer las características siguientes:

- A) no debe ser un disolvente de poliestireno sindiotáctico, es decir, no debe ser capaz de disolver este polímero a temperaturas inferiores a 100°C;
- B) debe tener un volumen molecular inferior a 0,4 nm, definiéndose el volumen molecular en base a la fórmula $V_{osp} = M/(\rho N_a)$, en la que M y ρ son su masa molecular y su densidad y N_a es el número de Avogadro;
- C) debe tener una acidez baja y en particular una constante de acidez PK_a > 16;
- D) debe tener una basicidad baja y en particular una constante de basicidad pK_b > 10.

Los ejemplos de agentes de cocrystalización según la presente invención son acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, metiletilcetona, 2-pentanona, 3-pentanona, benzoato de metilo, N-metilpirrolidona. Los ejemplos de agentes de cocrystalización particularmente preferidos son acetato de etilo, acetato de metilo y metiletilcetona. El contacto entre el agente de cocrystalización y el s-PS amorfo puede implicar la inmersión del s-SP amorfo en el agente de cocrystalización en forma líquida o la exposición del artículo a vapores del agente de cocrystalización de modo que el s-PS amorfo absorba el agente de cocrystalización.

El tiempo de inmersión o de contacto se define como el tiempo mínimo para completar el fenómeno de

cocrystalización en la muestra amorfa, es decir, la formación de una fase cocrystalina entre el polímero y el agente de cocrystalización, que se caracteriza por un grado de cristalinidad de entre el 5 y el 50%.

5 El tiempo de inmersión o de contacto también depende de la forma física del s-PS amorfo que se va a tratar. Las formas físicas tales como un polvo de tamaño micrométrico o un artículo obtenido a partir de una masa fundida según tecnologías de procesamiento para materiales plásticos, tales como extrusión, moldeo, formación de películas y similares, requieren diferentes tiempos de contacto.

10 En el caso en el que se obtiene un artículo en s-PS amorfo a partir de s-PS fundido, según el espesor del artículo, el s-PS amorfo puede estar constituido por una única capa superficial de este artículo, en el que las condiciones de solidificación, con respecto al historial de temperatura, presión y velocidad de deformación, son las que forman s-PS amorfo. En consecuencia, la forma crystalina nanoporosa desordenada obtenida mediante tratamiento subsiguiente con el agente de cocrystalización también constituirá una capa superficial del mismo artículo.

15 La tercera etapa c) de eliminación del agente de cocrystalización y de formación de la forma crystalina nanoporosa desordenada tiene lugar con los procedimientos utilizados para formar las formas δ o ϵ nanoporosas.

20 En particular, en el caso de polvos finos y de películas muy finas, es posible llevar a cabo la desorción del agente de cocrystalización previamente absorbido, en entornos caracterizados por una concentración baja del agente de cocrystalización, con o sin calentamiento. Como alternativa, la eliminación del agente de cocrystalización puede llevarse a cabo mediante tratamiento con CO₂ supercrítico, de forma análoga a los procedimientos utilizados para formar las formas δ o ϵ nanoporosas, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2005/012402 y WO 2008/023331. La eliminación del agente de cocrystalización también puede llevarse a cabo mediante tratamiento con disolventes orgánicos volátiles que puedan ser huéspedes temporales de fases cocrystalinas con s-PS, tales como acetona o metiletilcetona, tal como se describe, por ejemplo, en la patente EP 387 608.

30 Como se ha indicado, el poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada muestra cavidades crystalinas vacías de tamaño nanométrico y, en este caso, realiza la función de absorber moléculas con bajo peso molecular, tanto de fases gaseosas como líquidas, o muestra cavidades crystalinas que contienen moléculas huésped activas y, en este caso, realiza la función de inmovilizar o liberar lentamente estas moléculas huésped.

La presente invención también se refiere a artículos rígidos y flexibles o productos que comprenden poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada según la presente invención.

35 En la presente descripción los términos "artículo" y "producto" se utilizan de un modo esencialmente intercambiable y designan ambos artículos semiacabados o acabados que pueden utilizarse directamente por el usuario.

40 Estos artículos o productos pueden estar constituidos, completa o parcialmente, por poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada, es decir, pueden comprender incluso solo porciones o capas de poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada, lo que los hace activos en el sentido explicado anteriormente.

45 Según una forma de realización, el artículo es una película monocapa constituida por poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada.

50 Según otra forma de realización, el artículo es una película multicapa en la que una o más capas están constituidas por poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada y una o más capas están constituidas por otro material polimérico tal como polipropileno. La película multicapa puede ser, por ejemplo, una película de dos capas o de tres capas, en cuyo caso la película de poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada está interpuesta entre dos películas de otro material polimérico, por ejemplo dos capas de polipropileno.

55 Según otra forma de realización, el artículo comprende una porción estructural constituida por s-PS crystalino en una forma α y por una capa superficial del mismo artículo constituida por s-PS en forma crystalina nanoporosa desordenada. Esta forma se obtiene, como se ha indicado anteriormente, mediante el enfriamiento rápido de la masa en estado fundido, con formación de productos en forma α con una capa superficial de s-PS amorfo. La capa superficial se trata después con un agente de cocrystalización capaz de generar s-PS en forma cocrystalina, a partir de la cual se obtiene la forma crystalina nanoporosa desordenada, mediante eliminación del agente de cocrystalización. Esto da como resultado la obtención de un artículo que comprende una parte estructural interna constituida por s-PS en forma crystalina α y una capa superficial constituida por s-PS en forma crystalina nanoporosa desordenada, por lo tanto un artículo funcionalmente activo tal como se ha definido previamente.

65 Según otra forma de realización, el artículo funcionalmente activo comprende una porción hecha de poliestireno sindiotáctico en forma crystalina nanoporosa desordenada obtenido mediante deposición de un polvo de s-PS en la parte del producto que se desea hacer activa.

Otro aspecto de la invención está constituido, por lo tanto, por una composición de revestimiento que comprende un polvo de s-PS amorfo dispersado en un medio que comprende un agente de cocrystalización tal como se ha definido previamente, pudiendo utilizarse esta composición de revestimiento para realizar el procedimiento de deposición.

5 Esta composición de revestimiento comprende partículas de s-PS en forma amorfa que tienen un tamaño inferior a 300 μm y un medio de dispersión constituido por un agente de cocrystalización tal como se ha definido anteriormente. En este caso, la forma cristalina desordenada se obtiene mediante contacto entre la forma amorfa y el agente de cristalización.

10 Alternativamente, la composición de revestimiento comprende partículas de s-PS en forma amorfa que tienen un tamaño inferior a 300 μm y un medio de dispersión no constituido por un agente de cocrystalización, por ejemplo un alcohol o un glicol o agua. En este caso la forma cristalina desordenada se obtiene mediante contacto entre la forma amorfa depositada sobre el producto después de la eliminación del medio de dispersión y mediante contacto con el agente de cocrystalización tal como se ha definido anteriormente.

15 Un aspecto particular de la invención está constituido, por lo tanto, por una composición de revestimiento que comprende partículas de s-PS en forma amorfa que tienen un tamaño promedio inferior a 150 μm dispersadas en un medio de dispersión seleccionado de acetato de etilo, acetato de metilo, metiletilcetona.

20 La aplicación de esta composición de revestimiento sobre un sustrato y la subsiguiente eliminación del medio de dispersión/agente de cocrystalización conduce a la formación *in situ* de s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada.

25 Otro aspecto de la presente invención es que los artículos constituidos parcialmente por s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada y parcialmente por polímeros convencionales con buenas propiedades de barrera frente al agua, tales como polietileno y sobre todo polipropileno isotáctico, poli(tereftalato de etileno), nailon 6 y nailon 6,6, muestran inesperadamente una capacidad de prolongación de la vida en almacenamiento de plantas que son muy superiores, no solo en comparación con los artículos constituidos por polímeros convencionales, sino también en comparación con los artículos constituidos solo por s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada.

30 El procedimiento en tres etapas descrito anteriormente, utilizado para obtener la fase cristalina nanoporosa desordenada de s-PS también puede utilizarse para preparar productos con productos aromáticos, antimicrobianos, antioxidantes y/o farmacológicos, utilizando una formulación adecuada para la etapa b).

35 Para impartir propiedades aromáticas, antimicrobianas, antioxidantes y/o farmacológicas al producto, es suficiente, de hecho, que el agente de cocrystalización tenga estas propiedades y que se elimine solo parcialmente en la etapa c), manteniendo en el producto basado en s-PS una concentración de entre el 0,1% y el 40% en peso. Como alternativa, estas moléculas con propiedades aromáticas, antimicrobianas, antioxidantes y/o farmacológicas pueden disolverse en concentraciones entre el 1% y el 50% en el agente de cocrystalización de s-PS utilizado en la etapa b).

40 Estos compuestos aromáticos, antioxidantes, antimicrobianos o farmacéuticos se caracterizan por un volumen molecular inferior a 0,4 nm^3 y deben ser capaces de cocrystalizarse, es decir, de incorporarse en una cantidad de entre el 5% y 50% en peso en la estructura cocrystalina basada en poliestireno sindiotáctico.

45 Los compuestos que cumplen estos requisitos son, por ejemplo, vainillina y anetol (aromáticos), butilhidroxianisol (antioxidante), etanol y p-hidroxibenzoato de metilo (antimicrobianos), timol y carvacrol (antioxidantes y antimicrobianos), ácido aceltisalicílico (producto farmacéutico).

50 Puede añadirse, por ejemplo, por lo menos un compuesto que tenga por lo menos una de estas actividades a la dispersión que contiene poliestireno sindiotáctico antes de su deposición sobre el sustrato. La adición de las moléculas activas al sustrato mediante una operación de deposición de una capa de revestimiento, evitando la dispersión de las mismas en la masa del material, puede hacer innecesaria la exposición de las moléculas a temperaturas de procesamiento elevadas, en las que también podrían ser objeto de fenómenos de degradación y/o desactivación.

55 Según otro aspecto de la presente invención, el medio de dispersión de los polvos de poliestireno sindiotáctico micrométricos está presente en la composición de revestimiento en una cantidad de entre el 30 y el 90% en peso, preferentemente entre el 40 y el 80% en peso, incluso más preferentemente entre el 50 y el 70% en peso.

60 La composición de revestimiento según la presente invención comprende preferentemente, además del poliestireno sindiotáctico dispersado en el medio de revestimiento, por lo menos un aglutinante polimérico capaz de adherirse al sustrato que se va a recubrir. Alternativamente, puede depositarse una composición sin aglutinante sobre el sustrato y subsiguientemente recubrirse con una composición que contiene aglutinante para formar una nueva capa de revestimiento capaz de adherirse al sustrato.

65 Los tipos de aglutinantes poliméricos que pueden utilizarse son: polímeros acrílicos, polímeros de uretano, polímeros

de uretano-acrilato, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poliacrilamida, polivinilacetamida, polímeros de celulosa, goma guar.

5 Según un aspecto de la presente invención, el aglutinante polimérico está presente en cantidades entre el 10 y el 50% en peso, preferentemente entre el 15 y el 35% en peso.

Los tipos de dispersantes que pueden utilizarse para la siguiente invención son tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos.

10 Los tipos de espesantes que pueden utilizarse para la presente invención son: derivados de celulosa (tales como carboximetilcelulosa sódica o hidroximetilcelulosa), derivados de celulosa modificada, poliacrilatos, polímeros acrílicos, polioles, polímeros de uretano, goma de xantorrea y goma guar, organoarcillas, derivados de aceite de ricino, dispersiones de cera basadas en polioxipropileno, poliamidas, polisiloxanos, etc.

15 Los sustratos a los que la composición de revestimiento según la invención puede aplicarse con el fin de obtener artículos funcionalmente activos pueden ser sustratos flexibles o sustratos rígidos.

20 Los tipos de sustratos que pueden utilizarse son: papel, madera, vidrio, polímeros sintéticos, tales como polietileno y copolímeros de etileno, polipropileno isotáctico y copolímeros de propileno isotáctico, tal como poli(tereftalato de etileno) y poli(ácido láctico), poliamidas. Dichos sustratos pueden someterse previamente a tratamiento de plasma o tratamiento de corona.

25 Haciendo referencia al tamaño de las partículas de s-PS en el procedimiento y en la composición de revestimiento de la invención, pueden definirse los tipos siguientes de artículos funcionalmente activos a título de ejemplo:

- revestimiento opaco con partículas de s-PS de 150 a 50 μm : lonas para vehículos de transporte de frutas y de flores, medios de filtración y membranas;
- revestimiento semiopaco u opaco con partículas de s-PS de 50 a 10 μm : papel y películas para envasado de frutas y flores, bolsas para frutas, cubiertas para invernaderos para el cultivo de frutas y hortalizas;
- revestimiento opaco transparente con partículas de s-PS inferiores a 10 μm : cintas adhesivas, etiquetas para frutas y hortalizas.

35 La composición de revestimiento según la invención es estable en condiciones de almacenamiento normales de las formulaciones utilizadas en la práctica industrial.

40 Según otro objeto de la presente invención, la composición de revestimiento comprende, además de los polvos de s-PS micrométricos, un dispersante respetuoso con el medio ambiente, que no es disolvente para poliestireno sindiotáctico y un aglutinante polimérico, también uno o más seleccionado de: un aditivo seleccionado de las clases de: tensioactivos, emulsionantes, antiespumantes, dispersantes, espesantes y un compuesto con actividad antioxidante o antimicrobiana.

45 Como se ha expuesto anteriormente, de hecho, un envasado funcionalmente activo requiere la utilización, para un contenedor o un accesorio de envasado, de por lo menos un material capaz de realizar una función activa adicional con respecto a las funciones de contenido y de protección realizadas normalmente por el envasado. Estos envases activos pueden realizar su acción, por ejemplo, eliminando sustancias volátiles no deseadas o sustancias que aceleran la maduración y la pudrición del alimento, o mediante inmovilización o liberación de sustancias con propiedades antimicrobianas y/o antioxidantes.

50 Con respecto a sustancias que aceleran la degradación, es conocido que las moléculas de etileno y de dióxido de carbono tienen un efecto negativo sobre las frutas y las hortalizas, reduciendo su vida en almacenamiento. De hecho, el etileno es una hormona vegetal producida en mayores o menores cantidades por plantas y frutas para desencadenar y promover procesos de maduración, que por una parte hacen que el producto sea comestible y agradable al gusto, pero por otra parte provocan su envejecimiento. Para eliminar el etileno de envases que contienen alimentos y flores se utilizan agentes conocidos en la técnica; estos se diseñan para absorber el etileno presente en la atmósfera dentro del envase y, por lo tanto, son capaces de conservar la frescura del alimento y de las flores. Es conocida una gran cantidad de agentes utilizados para conservar la frescura de estos productos mediante la absorción de etileno. Estos incluyen carbono activado, carbono bromado, cloruro de plata y cloruro de aluminio, sobre un soporte de aluminio, óxidos metálicos, zeolitas, sepiolitas, sílice en polvo en forma de cristobalita, permanganatos, por ejemplo de potasio.

65 Se añaden a menudo sustancias con propiedades antioxidantes y/o antimicrobianas a los alimentos, a sus envases o a los materiales utilizados para su envasado. En particular, son sustancias antioxidantes ampliamente utilizadas, por ejemplo, ácido ascórbico y sales relacionadas, tocoferoles, galatos, butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), ácidos láctico, cítrico y tartárico y sales relacionadas. Son sustancias antimicrobianas ampliamente utilizadas,

por ejemplo, los ácidos sórbico, benzoico, acético, propiónico y sales relacionadas, p-hidroxi-benzoatos de etilo, propilo y metilo y sales relacionadas, dióxido de azufre, bifenilo, o-fenilfenol, nitritos y nitratos de sodio y de potasio. También es conocida la utilización de sustancias antimicrobianas o de sustancias antioxidantes capaces de eliminar compuestos volátiles no deseados, tales como aditivos en películas poliméricas no hechos de s-PS utilizados en el envasado de alimentos y, más en general, de sustancias orgánicas o en el envasado de productos y dispositivos para uso biomédico.

Estas películas también están disponibles comercialmente. Por ejemplo, para la eliminación de etileno de frutas y hortalizas, la película Peakfresh™ producida por Peakfresh Products Ltd, la película Bio-Fresh producida por Grofit Plastics y la película Evert-Fresh producida por Evert-Fresh Co. están disponibles comercialmente, todas en polietileno con arcillas y zeolitas incorporadas, o la película Primavera de Inpack Co. en polipropileno (PP) con piedra de oya incorporada. También están disponibles comercialmente películas con actividad antimicrobiana, tales como la película ILC Biolam™ producido por International Laminating Corporation que incorpora AgION™, la película Aseptrol® producida por BASF Catalysts LLC, que incorpora dióxido de cloro y otras.

Breve descripción de los dibujos

Se adjuntan a la presente descripción once figuras que representan:

- 20 - Figura 1: espectros de difracción de rayos X (CuK α) de muestras de s-PS: (A) gránulos producidos industrialmente; B) polvos, obtenidos mediante molido de gránulos producidos industrialmente; (C) película obtenida mediante fusión de gránulos obtenidos industrialmente seguida de un enfriamiento rápido;
- 25 - Figura 2: espectro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), en la región entre 700 y 450 cm⁻¹, de películas basadas en s-PS: A- amorfo; B- cocrystalino obtenido mediante tratamiento de la película amorfa con acetato de etilo; C- película con fase cristalina nanoporosa desordenada; D- película con fase cristalina nanoporosa desordenada después de absorción de dióxido de carbono producido por manzanas;
- 30 - Figura 3: espectros de difracción de rayos X de muestras de s-PS con fase cristalina nanoporosa desordenada: A- película extruida; B- lámina obtenida mediante moldeo por inyección, C- polvo;
- 35 - Figura 4: espectros de infrarrojos con reflectancia total atenuada (ATR) del recubrimiento de superficie descrito en el ejemplo 10, que contiene timol como molécula huésped de la fase cristalina nanoporosa desordenada de poliestireno sindiotáctico. Los espectros indican la región entre 3620 y 3325 cm⁻¹, en la que están presentes picos típicos del timol, y la región entre 600 y 480 cm⁻¹, en la que están presentes picos típicos de las hélices de las fases cocrystalinas de poliestireno sindiotáctico;
- 40 - Figura 5: espectro de difracción de rayos X (CuK α) del contenedor de pared gruesa del ejemplo 13, que muestra reflexiones típicas de la fase cristalina α de s-PS;
- 45 - Figura 6: espectros de infrarrojo con reflectancia total atenuada (ATR), en la región entre 650 y 500 cm⁻¹, de la superficie del contenedor de pared gruesa descrito en el ejemplo 13: A- antes de tratamiento con acetato de metilo (capa superficial amorfa), B- después de tratamiento con acetato de metilo; C- después de la eliminación del acetato de metilo (fase cristalina nanoporosa desordenada);
- 50 - Figura 7: espectros de difracción de rayos X (CuK α) de películas de PE/s-PS coextruidas: (A) antes de tratamiento con acetato de etilo; (B) después de absorción y eliminación del acetato de etilo. La presencia de picos ensanchados con máximos en $2\theta \sim 9,3^\circ$ y $13,7^\circ$ indica la formación de la fase cristalina nanoporosa desordenada;
- 55 - Figura 8: espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), en las regiones entre 2400 y 2200 cm⁻¹ y entre 650 y 450 cm⁻¹, de la película de PE/s-PS coextruida del ejemplo 14: antes (A) y después (B) de la absorción del dióxido de carbono emitido por manzanas. La aparición del pico a 2235 cm⁻¹ no solo muestra la absorción del dióxido de carbono, sino también que las moléculas de dióxido de carbono se incorporan como "huéspedes" de la fase cristalina;
- 60 - Figura 9: espectros de difracción de rayos X (CuK α) de una película de iPP/s-PS/iPP de tres capas coextruida: (A) antes de tratamiento con acetato de etilo; (B) después de absorción y eliminación del acetato de etilo. La aparición del pico ensanchado con un máximo en $2\theta \sim 9,5^\circ$ indica la formación de la fase cristalina nanoporosa desordenada;
- 65 - Figura 10: porcentaje de variación del peso de una hoja de espinaca almacenada a 22°C en un envase: (A) hecho de s-PS con fase cristalina nanoporosa desordenada, (B) iPP/sPS/iPP de tres capas, en las

que el s-PS está en fase cristalina nanoporosa desordenada, (C) de i-PP;

- Figura 11: película de iPP/sPS/iPP de tres capas coextruida del ejemplo 17, en la que el s-PS está en fase cocrystalina con anetol: A- FTIR, en la región entre 1700 y 400 cm^{-1} , (los picos del anetol se indican con asteriscos); B- espectros de difracción de rayos X, en el intervalo en 2θ entre 4° y 35° (pico de la fase cocrystalina centrado a $2\theta \sim 10^\circ$).

A continuación se describen algunos ejemplos no limitativos de la invención.

10 Ejemplos

A. PREPARACIÓN DE s-PS AMORFO

15 Ejemplo 1

Se utilizó poliestireno sindiotáctico suministrado por Dow Chemical Company con la denominación comercial QUESTRA 101 en forma de gránulos, cuyos patrones de difracción de rayos X se muestran en la figura 1A. El polímero se molió durante 3 horas utilizando un molino pulverizador de mortero Fritsch Pulverisette 2, reduciéndolo a polvo fino que se cribó para recuperar la fracción inferior a $10 \mu\text{m}$. El polvo obtenido era amorfo, como se destaca mediante el patrón de difracción de rayos X mostrado en la figura 1B. El patrón de difracción de una película amorfa obtenida utilizando el procedimiento en masa fundida habitual seguido de un enfriamiento rápido de la masa en estado fundido se muestra por motivos de comparación en la figura 1C.

25 Ejemplo 2

Polvos de s-PS amorfo obtenidos en un procedimiento de molienda de tres etapas

Se redujeron 10 kilogramos de poliestireno sindiotáctico en morfología cristalina α y en forma de gránulos ("pellets"), que tenían un diámetro base de 3 mm y una altura de 4 mm, a polvo amorfo utilizando un procedimiento de molido de tres etapas: una primera etapa que implica el tratamiento de trituración criogénico de los gránulos; una segunda etapa que implica un segundo paso de los polvos obtenidos en la primera etapa a través del sistema de trituración criogénico; una tercera etapa, realizada a temperatura ambiente sobre los polvos obtenidos en la segunda etapa de trituración.

En el sistema de trituración criogénico, los gránulos de s-SP se alimentaron a una barrena enfriada con nitrógeno líquido.

A través de la barrena, los gránulos enfriados a la temperatura del nitrógeno líquido alcanzaron un aparato de molienda, constituido por un molino de agujas, y se redujeron en el mismo a polvo, que se recogió a la salida del molino en una bolsa ubicada por debajo del mismo molino, ubicado en una posición elevada. La temperatura de los polvos de s-PS suministrada desde el molino fue de entre -25 y -45°C .

Los polvos obtenidos de las dos etapas de molido criogénico subsiguientes eran aún predominantemente cristalinos, con un nivel de cristalinidad sustancialmente similar al del material inicial, y estaban compuestos por una fracción de la que el 60% en peso pasa a través de un tamiz de $150 \mu\text{m}$, mientras que el 98% en peso pasa a través de un tamiz de $315 \mu\text{m}$.

Algunos ejemplos de molinos de agujas que pueden utilizarse son: molino de agujas contrarrotor C30 (CIMMA Ing. Morandotti SPA); molino de agujas DC2B (Manfredini y Schianchi); molino de agujas serie MP (STM Impianti); etc.

Los polvos procedentes de la primera etapa de molienda se sometieron a una segunda etapa de molido, realizada a temperatura ambiente utilizando un molino de martillo que opera en continuo.

El tiempo de residencia de los polvos en el molino se podía ajustar.

Los polvos recogidos a la salida de este segundo molino eran en su mayor parte amorfos y estaban compuestos por una fracción de la que el 95% en peso pasa a través de un tamiz de $63 \mu\text{m}$.

Algunos ejemplos de molinos de martillo que pueden utilizarse son: molino micronizador serie "PPS" (CIMMA Ing. Morandotti SPA); molino de martillo P.I.G. (Manfredini & Schianchi); molino de martillo Mikro Pulverizer® (Hosokawa Micron Powder Systems); etc.

Ejemplo 3Polvos de s-PS amorfo obtenidos en un procedimiento de molido de una única etapa

5 Se redujeron 2,5 kilogramos de poliestireno sindiotáctico en morfología cristalina α y en forma de gránulos, que tenían un diámetro base de 3 mm y una altura de 4 mm, a polvo amorfo utilizando un procedimiento de molido de una única etapa:

10 Los gránulos de s-PS se alimentaron a un molino de martillo que operaba a temperatura ambiente y en continuo.

15 El tiempo de residencia de los polvos en el molino pudo ajustarse de 15 minutos a 1 hora por kg de material alimentado.

Los polvos recogidos a la salida del molino eran en su mayor parte amorfos y estaban compuestos por una fracción de la que el 8% en peso pasaba a través de un tamiz de 100 μm , mientras que el 38% en peso pasaba a través de un tamiz de 200 μm .

Algunos ejemplos de molinos de martillo que pueden utilizarse son: molino micronizador serie "PPS" (CIMMA Ing. Morandotti SPA); molino de martillo P.I.G. (Manfredini y Schianchi); molino de martillo Mikro Pulverizer® (Hosokawa Micron Powder Systems); etc.

Ejemplo 4Obtención de gránulos de s-PS en forma amorfa mediante un procedimiento de extrusión

25 Se utilizó un poliestireno sindiotáctico comercial: QUESTRA 101. Se redujeron 3 kilogramos de este poliestireno sindiotáctico en morfología cristalina α , con un porcentaje de cristalinidad del 45% determinado mediante difracción de rayos X, en forma de gránulos con un diámetro base de 3 mm y una altura de 4 mm, a gránulos con morfología amorfa por medio de un procedimiento de extrusión y enfriamiento rápido de la masa fundida en agua.

30 El procedimiento para formar los gránulos amorfos implicaba la alimentación de gránulos de poliestireno sindiotáctico en forma α al sistema de extrusión, constituido por una extrusora de doble husillo, con un diámetro del husillo de 20 mm y una velocidad de rotación de 599 rpm. El caudal utilizado era igual a 3 kg/hora y la temperatura de la masa fundida se encontraba entre 280 y 310°C. A la salida de la extrusora las tiras de masa fundida con un diámetro de 1,5 mm se sumergieron rápidamente en un baño de agua mantenido a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), obteniéndose un enfriamiento rápido de estas tiras que se redujeron después a gránulos cortándolas en el aire. Los gránulos finales tenían un diámetro de aproximadamente 1,5 mm y se demostró que eran amorfos mediante el análisis de difracción de rayos X.

40 Algunos ejemplos de extrusoras que pueden usarse son: TM20LAB y extrusora de husillos gemelos TM30 (MARIS SPA); extrusora de husillos gemelos TSE 20, TSE 25, TSE 35 (Brabender); extrusora de husillos gemelos MCM (ICMA SAN GIORGIO); etc.

B. PREPARACIÓN DE s-PS CRISTALINO NANOPOROSO DESORDENADO**Ejemplo 5**Película de s-PS obtenida por extrusión, con fase cristalina nanoporosa desordenada

50 Se utilizó poliestireno sindiotáctico producido por Dow Chemical con la denominación comercial QUESTRA 101 suministrado en forma de gránulos. Se obtuvieron películas con un espesor de aproximadamente 40 μm , completamente amorfas, mediante un procedimiento de extrusión, con una temperatura de la masa fundida de 300°C. Estas películas amorfas presentaban el patrón de difracción de rayos X mostrado en la figura 1C.

55 Las películas amorfas obtenidas mediante el procedimiento de extrusión se cristalizaron mediante inmersión en acetato de etilo a 25°C durante por lo menos 5 minutos y la desorción subsiguiente mediante tratamiento con dióxido de carbono supercrítico durante 10 minutos a 200 atm (20265 kPa) y 40°C. Se obtuvo un material con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso.

60 El proceso de cristalización de la muestra amorfa después de la absorción de acetato de etilo se mostró claramente por medio del aumento en la intensidad de los picos de absorción de infrarrojos asociados con los modos vibracionales de las hélices de la fase cristalina, ubicados a 571 y 502 cm^{-1} (Figura 2). En el caso de la película del presente ejemplo, el proceso de cristalización se completó después de 4 minutos de inmersión en acetato de etilo (Figura 2B) y después de la eliminación del acetato de etilo se observó un grado de cristalinidad de aproximadamente el 28%, mediante el procedimiento basado en el análisis de espectros de absorción de infrarrojos (Figura 2C), como se describe en el trabajo mencionado anteriormente de Albulnia, Musto, Guerra.

El patrón de difracción de rayos X (CuK α) después de la eliminación del acetato de etilo, mostró reflexiones ensanchadas en 2θ (CuK α) igual a $9,3^\circ$ y $13,5^\circ$ (Figura 3A). En particular, el pico centrado en $9,3^\circ$ se caracteriza por una anchura a la semialtura igual a $2,5^\circ$.

Estas películas absorben dióxido de carbono, tal como se muestra, por ejemplo, mediante el pico de absorción ubicados a 658 cm^{-1} que está presente en el espectro de infrarrojos de la película nanoporosa, obtenido después de la exposición a CO_2 a 15 atm (1519,88 kPa) y 40°C (Figura 2D). Además, después de alcanzar el equilibrio y de un minuto, a continuación, de desorción del aire, estas películas absorbieron el 3,3% en peso de 1,2-dicloroetano a partir de solución acuosa con una concentración igual a 50 ppm y el 1,8% en peso de etileno a partir de etileno gaseoso a 1 atm (101,325 kPa) y 25°C .

Ejemplo 5A

Fibras de s-PS obtenidas mediante hilado en estado fundido, con fase cristalina nanoporosa desordenada

Se utilizó poliestireno sindiotáctico producido por Dow Chemical con la denominación comercial QUESTRA 101 suministrado en forma de gránulos. Se obtuvieron fibras con un espesor de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$, completamente amorfas, mediante un procedimiento de hilado en estado fundido, con una temperatura de la masa fundida de 310°C , utilizando hileras con agujeros que tenían un diámetro de $0,200\text{ mm}$ y una relación de estirado después del hilado de 100.

Dichas fibras amorfas obtenidas mediante el procedimiento de hilado en estado fundido se cristalizaron mediante inmersión en acetato de etilo a 25°C durante 5 minutos seguida de desorción en aire durante 1 hora a 50°C . Se obtuvo un material con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso.

El proceso de cristalización de las fibras después de la absorción de acetato de etilo se mostró claramente mediante el aumento en la intensidad de los picos de absorción de infrarrojos asociados con los modos vibracionales de las hélices de la fase cristalina, ubicados a 571 y 502 cm^{-1} .

En el caso de las fibras de la presente invención, después de la eliminación del acetato de etilo se observó un grado de cristalinidad evaluado de aproximadamente el 30%, mediante el procedimiento basado en el análisis mencionado anteriormente de espectros de absorción de infrarrojos.

El patrón de difracción de rayos X (CuK α) de las fibras después de la eliminación del acetato de etilo, mostró reflexiones ensanchadas en 2θ (CuK α) igual a $9,3^\circ$ y $13,5^\circ$. En particular, el pico centrado en $9,3^\circ$ se caracterizó por una anchura a la semialtura igual a $2,5^\circ$.

Estas fibras absorbieron, después de alcanzar el equilibrio, más del 3% en peso de 1,2-dicloroetano a partir de solución acuosa con una concentración igual a 50 ppm y el 2% en peso de etileno a partir de etileno gaseoso a 1 atm (101,325 kPa) y 25°C .

Ejemplo 6

Láminas de s-PS obtenidas mediante moldeo por inyección, con fase cristalina nanoporosa desordenada

Se utilizó poliestireno sindiotáctico producido por Dow Chemical con la denominación comercial QUESTRA 101 suministrado en forma de gránulos. Se obtuvieron láminas con un espesor de aproximadamente $0,14\text{ mm}$, completamente amorfas, mediante un procedimiento de moldeo por inyección, con una temperatura de la masa fundida de 310°C , una presión de inyección de la masa fundida de 80.000 kPa , un tiempo de inyección de $0,2\text{ s}$ y una temperatura del molde igual a 10°C . Estos contenedores amorfos mostraron un patrón de difracción de rayos X similar al mostrado en la figura 1C.

Las láminas amorfas obtenidas mediante el procedimiento de moldeo por inyección se cristalizaron por inmersión en acetato de etilo a 25°C durante por lo menos 6 minutos y subsiguiente desorción mediante tratamiento con dióxido de carbono supercrítico durante 20 minutos a 200 atm (20265 kPa) y 40°C . La eliminación del acetato de etilo también puede tener lugar mediante extracción con acetonitrilo líquido durante 20 min y subsiguiente tratamiento durante 1 hora a 40°C . Se obtuvo un material con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso.

El proceso de cristalización de la muestra amorfa después de la absorción de acetato de etilo se mostró claramente mediante el aumento en la intensidad de los picos de absorción de infrarrojos asociados con los modos vibracionales de las hélices de la fase cristalina, ubicados a 571 y 502 cm^{-1} y que corresponde a un grado de cristalinidad evaluado como aproximadamente igual al 27% después de la eliminación del acetato de etilo.

El patrón de difracción de rayos X (CuK α) de la lámina, después de la eliminación del acetato de etilo, mostró reflexiones ensanchadas en 2θ (CuK α) igual a $9,1^\circ$ y $13,5^\circ$ (Figura 3B). En particular, el pico centrado en $9,1^\circ$ se

caracterizó por una anchura a la semialtura igual a $2,6^\circ$.

Estas láminas, después de alcanzar el equilibrio y de un minuto, a continuación, de desorción en aire, absorbieron el 3,3% en peso de 1,2-dicloroetano a partir de solución acuosa con una concentración igual a 50 ppm y el 2,0% en peso de etileno a partir de etileno gaseoso a 1 atm (101,325 kPa) y 25°C .

Ejemplo 7

Preparación de polvos de s-PS con fases cristalinas nanoporosas desordenadas

Los polvos amorfos obtenidos en el Ejemplo 1 se cristalizaron mediante inmersión en acetato de etilo a 25°C durante por lo menos 1 minuto y la desorción subsiguiente mediante tratamiento con dióxido de carbono supercrítico durante 5 minutos a 200 atm (20265 kPa) y 40°C . Se obtuvo un material con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso.

El proceso de cristalización de la muestra amorfa después de la absorción de acetato de etilo se mostró claramente mediante el aumento en la intensidad de los picos de absorción de infrarrojos obtenidos mediante gránulos de KBr, asociados con los modos vibracionales de las hélices de la fase cristalina, ubicados a 571 y 502 cm^{-1} , análogos a los mostrados en la figura 2C.

En el caso del polvo del presente ejemplo, el proceso de cristalización se completó después de 1 minuto de inmersión en acetato de etilo y correspondía a un grado de cristalinidad evaluado aproximadamente igual al 32%, después de la eliminación del acetato de etilo.

El patrón de difracción de rayos X (CuK α) del polvo, después de la eliminación del acetato de etilo, mostró reflexiones ensanchadas en 2θ (CuK α) igual a $9,0^\circ$ y $13,5^\circ$ (Figura 3C). En particular, el pico centrado en $9,0^\circ$ se caracterizó por una anchura a la semialtura igual a $2,7^\circ$.

Estos polvos absorbieron el 3,3% en peso de 1,2-dicloroetano a partir de solución acuosa con una concentración igual a 50 ppm.

C. PRODUCCIÓN DE ARTÍCULOS EN s-PS EN FORMA CRISTALINA NANOPOROSA DESORDENADA

Ejemplo 8

Preparación de una película de PP recubierta

El polvo amorfo preparado por molido, tal como se describe en el ejemplo 1, se dispersó a temperatura ambiente durante 2 horas con acetato de etilo y una resina con la denominación comercial ACRIS R04, a su vez constituida por una solución al 40% en peso en acetato de etilo de polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos. Las relaciones en peso entre los diversos componentes utilizados para preparar la suspensión eran respectivamente iguales al 50% de acetato de etilo, el 33% de ACRIS R04 y el 17% de poliestireno sindiotáctico reducido a polvo.

La dispersión preparada de este modo se utilizó como composición para preparar un recubrimiento de superficie con un espesor de película húmeda igual a $24\text{ }\mu\text{m}$ sobre una película de polipropileno isotáctico con un espesor igual a $50\text{ }\mu\text{m}$. La película húmeda se depositó sobre la película de polipropileno utilizando un aparato extensor de película. El recubrimiento de superficie obtenido después de la eliminación del medio de dispersión volátil (acetato de etilo) contenía aproximadamente el 56% de s-PS en forma nanoporosa y el 44% de aglutinante.

El espectro de absorción de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) del recubrimiento protector mostró la presencia de picos de absorción típicos de la conformación helicoidal, por ejemplo ubicados a 571 y 502 cm^{-1} , típicos de las formas cristalinas nanoporosas y que no están presentes en las muestras amorfas iniciales, análogos a los mostrados en la figura 2C.

El recubrimiento de superficie obtenido fue capaz de absorber aproximadamente el 1,2% de etileno después de la absorción a presión atmosférica de etileno durante un día y aproximadamente el 0,6% de dióxido de carbono después de la absorción a presión atmosférica de dióxido de carbono durante un día.

Ejemplo 9

Preparación de una película de PP recubierta

El polvo que contenía una fase cristalina nanoporosa desordenada, preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 7, se dispersó a temperatura ambiente durante 2 h con agua y una resina basada en poliuretanos utilizando relaciones en peso iguales al 50% de agua, el 33% de resina y el 7% de polímero, respectivamente.

La pintura preparada se utilizó como composición para preparar un recubrimiento de superficie con un espesor de película húmeda igual a 12 μm sobre una película de polipropileno isotáctico con un espesor igual a 50 μm , utilizando un aparato extensor de película. El recubrimiento de superficie obtenido después de la eliminación del medio de dispersión volátil (agua) contenía aproximadamente el 34% de s-PS en forma nanoporosa y el 66% de aglutinante.

El revestimiento de superficie obtenido era capaz de absorber aproximadamente el 1,2% de etileno después de la absorción a presión atmosférica de etileno durante un día y aproximadamente el 0,6% de dióxido de carbono después de la absorción a presión atmosférica de dióxido de carbono durante un día.

Ejemplo 10

Preparación de una película de PP recubierta

El polvo amorfo preparado por molido, tal como se describe en el ejemplo 1, se dispersó a temperatura ambiente durante 2 horas con acetato de etilo que contenía el 10% de timol y una resina con la denominación comercial ACRIS R04, a su vez constituida por una solución al 40% en peso en acetato de etilo de polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos. El timol es un compuesto molecular con actividad antimicrobiana que muestra un volumen molecular igual a 0,25 nm^3 .

Las relaciones en peso utilizadas entre los diversos componentes para preparar la suspensión fueron respectivamente el 45% de acetato de etilo, el 33% de ACRIS R04, el 17% de poliestireno sindiotáctico reducido a polvo y el 5% de timol.

La pintura preparada se utilizó como composición para preparar un recubrimiento de superficie con un espesor de película húmeda igual a 12 μm sobre una película de polipropileno isotáctico con un espesor igual a 50 μm , utilizando un aparato extensor de película. El recubrimiento de superficie obtenido después de la eliminación del medio de dispersión volátil (acetato de etilo) contenía aproximadamente el 62% de s-PS en forma cocrystalina y el 38% de aglutinante.

El espectro de absorción de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de la película protectora, indicado en la figura 4A-a' y en la figura 4B-b', mostró claramente la presencia de picos de absorción típicos de la conformación helicoidal, por ejemplo ubicados a 571 y 503 cm^{-1} (Figura 4B-b'), típicos de las formas cristalinas y que no estaban presentes en las muestras amorfas iniciales. La zona espectral entre 3620 y 3325 cm^{-1} , mostró estiramiento de OH del timol (Figura 4A-a') ubicados a 3534 cm^{-1} , es decir, en una posición que corresponde a las moléculas de timol que eran moléculas huésped de la fase cocrystalina y no moléculas dispersadas en la fase amorfa.

Ejemplo 11

Preparación de una película de PP recubierta

El polvo amorfo preparado por molido, tal como se describe en el ejemplo 1, se dispersó a temperatura ambiente durante 2 horas con acetato de etilo que contenía el 8% de butilhidroxianisol (BHA) y una resina con la denominación comercial ACRIS R04, a su vez constituida por una solución al 40% en peso en acetato de etilo de polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos. El BHA es un compuesto molecular con actividad antioxidante que muestra un volumen molecular igual a 0,3 nm^3 . Las relaciones en peso utilizadas entre los diversos componentes para preparar la suspensión eran respectivamente el 46% de acetato de etilo, el 33% de ACRIS R04, el 17% de poliestireno sindiotáctico reducido a polvo y el 4% de BHA.

La pintura preparada se utilizó como composición para preparar un recubrimiento de superficie con un espesor de película húmeda de 12 μm sobre una película de polipropileno isotáctico con un espesor igual a 50 μm , utilizando un aparato extensor de película. El recubrimiento de superficie obtenido después de la eliminación del medio de dispersión volátil (acetato de etilo) contenía aproximadamente el 60% de s-PS en forma cocrystalina y el 40% de aglutinante.

El espectro de absorción de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de la película protectora, indicado en la figura 4A-a'' y en la figura 4B-b'', mostró claramente la presencia de picos de absorción típicos de la conformación helicoidal, por ejemplo ubicados a 571 y 503 cm^{-1} (Figura 4B-b''), típicos de las formas cristalinas nanoporosas y que no estaban presentes en las muestras amorfas iniciales. La zona espectral entre 3620 y 3325 cm^{-1} mostró estiramiento de OH del BHA (Figura 4A-a'') ubicados a 3546 cm^{-1} , es decir, en una posición que corresponde a las moléculas de BHA que son moléculas huésped de la fase cocrystalina y no moléculas dispersadas en la fase amorfa.

Ejemplo 12

El polvo amorfo preparado por molido, tal como se describe en el ejemplo 1, se dispersó a temperatura ambiente durante 2 h con agua y una basada en poliuretanos utilizando relaciones en peso iguales al 50% de agua, 33% de

resina y el 17% de polímero.

5 La dispersión preparada de esta forma se utilizó como composición para preparar un recubrimiento de superficie con un espesor de película húmeda igual a 24 μm sobre una película de polipropileno isotáctico con un espesor igual a 50 μm , utilizando un aparato extensor de película. El recubrimiento de superficie obtenido después de la eliminación del medio de dispersión volátil (agua) contenía aproximadamente el 34% de s-PS en forma nanoporosa y el 66% de aglutinante. Después de la eliminación del medio de dispersión volátil, el recubrimiento se sometió a un tratamiento con acetato de etilo con una duración de 5 minutos.

10 El espectro de absorción de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) del recubrimiento protector mostró la presencia de picos de absorción típicos de la conformación helicoidal, por ejemplo ubicados a 571 y 503 cm^{-1} , típicos de las formas cristalinas nanoporosas y que no estaban presentes en las muestras amorfas iniciales.

15 El recubrimiento de superficie obtenido era capaz de absorber aproximadamente el 1,2% de etileno después de la absorción a presión atmosférica de etileno durante un día y aproximadamente el 0,6% de dióxido de carbono después de la absorción a presión atmosférica de dióxido de carbono durante un día.

Ejemplo 13

20 Moldeo por inyección de contenedores de pared gruesa

25 Se utilizó el mismo poliestireno sindiotáctico que en el ejemplo 1. Se obtuvieron contenedores con forma de paralelepípedo, abiertos por un lado, con espesores de 2,0 mm, mediante un procedimiento de moldeo por inyección, con una temperatura de la masa fundida de 330°C, una presión de inyección de la masa fundida igual a 80000 kPa, un tiempo de inyección igual a 0,3 s y una temperatura del molde de 30°C. Estos contenedores se caracterizaban por la presencia de la fase cristalina α , como se pone de manifiesto por los picos en 2θ (CuK α) igual a 6,7°, 7,8°, 11,7, 13,6 y 20,4 en el patrón de difracción de rayos X mostrado en la figura 5. La fracción en peso de esta fase fue aproximadamente igual a 30%.

30 Los contenedores semicristalinos obtenidos mediante el procedimiento de moldeo por inyección presentaban áreas superficiales, tanto en la superficie interna como en la externa, en las que el polímero era completamente amorfo, como se pone de manifiesto, por ejemplo, mediante mediciones de infrarrojos de reflectancia total atenuada (ATR) (Figura 6A).

35 Las mediciones realizadas utilizando un microscopio óptico con un ocular de 20X mostraron que estas áreas superficiales amorfas, caracterizadas por una mayor transparencia, mostraban un espesor igual a aproximadamente 0,10 mm.

40 Estos espesores de superficie que constituyen el polímero amorfo se cristalizaron mediante exposición a vapores de acetato de etilo a 25°C durante por lo menos 6 minutos. El proceso de cristalización de la superficie exterior amorfa después de la absorción de acetato de etilo se mostró claramente mediante el aumento en la intensidad de los picos de absorción de infrarrojos asociados con los modos vibracionales de las hélices de la fase cristalina, tales como el pico ubicados a 572 cm^{-1} (Figura 6B).

45 Después de la desorción subsiguiente por extracción del acetato de etilo con acetonitrilo líquido durante 20 min y el subsiguiente tratamiento durante 1 hora a 40°C, se obtuvo un material con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso, con un grado de cristalinidad aproximadamente igual al 25% (Figura 6C), constituido por s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada.

50 Ejemplo 14

Película coextruida de dos capas

55 Se utilizaron el mismo polímero que en el ejemplo 1 y polietileno de baja densidad lineal m-LLDPE Exceed 3598 producido por Exxon Mobil. Las película acopladas, constituidas por una capa de mLLDPE con un espesor de aproximadamente 25 μm y una capa de s-PS con un espesor de aproximadamente 15 μm , se obtuvieron mediante un procedimiento de extrusión por burbuja utilizando una temperatura de la masa fundida de 190°C para el mLLDPE y de 290°C para el s-PS. La temperatura de cabeza, en la boquilla, se ajustó a 250°C. La burbuja se obtuvo utilizando una BUR (relación de soplado) igual a 2,5 y una DR (relación de estirado) igual a 8. Se utilizaron capas de enlace, basadas en polipropileno injertado con anhídrido maleico denominadas Plexar PX 6002 de Equistar Chemicals LP, para mejorar la adhesión entre las capas.

65 En estas películas de dos capas, la capa basada en s-PS es completamente amorfa, como se pone de manifiesto mediante el patrón de difracción de rayos X, que muestra picos del mLLDPE superpuestos sobre el halo amorfo típico de s-PS (Figura 7A).

La capa basada en poliestireno sindiotáctico se cristalizó mediante inmersión en acetato de etilo a 25°C durante por lo menos 5 minutos y subsiguiente desorción a 50°C en aire durante 6 horas. Se obtuvo una película con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso.

- 5 El patrón de difracción de rayos X (CuK α), después de la eliminación del acetato de metilo, mostró, además de los picos cristalinos de PE también dos picos de difracción ensanchados en 2θ (CuK α) igual a 9,3° y 13,7° (Figura 7B) y, por lo tanto, la capa basada en s-PS muestra la fase cristalina nanoporosa desordenada.

10 La película de dos capas de PE/sPS obtenida y la película PE que constituyen esta película de dos capas, se expusieron durante un día al dióxido de carbono emitido por manzanas, en un contenedor cerrado. El espectro de infrarrojo de la película de dos capas después de la exposición a las manzanas mostró picos de absorción de dióxido de carbono y, en particular, el pico a 2335 cm⁻¹ que destaca que el gas estaba atrapado en la fase cristalina (Figura 8B). Este pico no estaba presente en la muestra de PE expuesta a las mismas manzanas.

15 **Ejemplo 15**

Películas coextrudidas de tres capas

20 Se utilizaron el mismo poliestireno sindiotáctico del ejemplo 1 y polipropileno isotáctico MOPLen PP 310 D producido por LyondellBasell. La película de tres capas, constituida por dos capas de i-PP con un espesor de aproximadamente 20 μ m y por una capa interior de s-PS con un espesor de aproximadamente 13 μ m, se obtuvo mediante un procedimiento de extrusión por burbuja utilizando una temperatura de la masa fundida de 190°C para el PP y de 290°C para el s-PS. La temperatura de cabeza, en la boquilla, se ajustó a 250°C. La burbuja se obtuvo utilizando una BUR (relación de soplado) igual a 2,5 y una DR (relación de estirado) igual a 8. Se utilizaron capas de enlace, basadas en polipropileno injertado con anhídrido maleico denominadas Plexar PX 6002 de Equistar Chemicals LP, para mejorar la adhesión entre las capas.

25 En estas películas de tres capas, la capa basada en s-PS es completamente amorfa, como se pone de manifiesto mediante el patrón de difracción de rayos X, que mostraba picos de la fase α del i-PP superpuestos sobre el halo amorfo típico de s-PS (Figura 9A).

30 La capa basada en poliestireno sindiotáctico se cristalizó mediante exposición a vapores de acetato de metilo a 25°C durante por lo menos 2 minutos y subsiguiente desorción mediante tratamiento térmico solo (a 50°C durante 10 horas). Se obtuvo una película con un contenido en acetato de etilo inferior al 0,1% en peso. La aparición de cristalización en forma cristalina helicoidal se mostró fácilmente por mediciones de FTIR análogas a las mostradas en la figura 2.

35 El patrón de difracción de rayos X (CuK α) de la película multicapa, después de la eliminación del acetato de etilo, mostró en la región de 2θ (CuK α) inferior a 12° solo un pico ensanchado centrado a aproximadamente 9,5° (Figura 9B), que indica que la capa basada en s-PS presenta la fase cristalina nanoporosa desordenada.

40 Los ensayos de envasado se llevaron a cabo con hojas de espinaca con la película de tres capas de iPP/sPS/iPP e iPP. El deterioro de las hojas de espinaca que se expresó sobre todo en forma de coloración oscura se observó en por el menos el 50% de las veces en el caso de envases de tres capas.

45 El comportamiento de la película de tres capas en el envasado fue incluso más eficaz que el de una película basada solo en s-PS nanoporoso. De hecho, aparte de la eliminación de etileno y dióxido de carbono, los envases basados en s-PS nanoporoso provocaron un secado rápido de las plantas (Figura 10A), dado que las moléculas de agua en fase vapor pasaron a través de los mismos fácilmente. Por el contrario, el envase basado en la película de iPP/sPS/iPP de tres capas mantuvo el contenido de humedad incluso después de varias días con variaciones inferiores al 12% en peso (Figura 10B), sin observarse la presencia de agua de degradación en forma líquida en el envase. La figura 10C, con fines comparativos, también indica la pérdida de peso del envase en base solo al i-PP biorientado, que era incluso inferior en comparación con la del envase basado en la película de tres capas. No obstante, en el caso del envase basado en i-PP, que tenía un nivel bajo de permeabilidad al agua, había presencia después de 14 días de una cantidad de agua de degradación con un peso de por lo menos el 85% del peso inicial de la hoja.

50 **Ejemplo 16**

Películas coextrudidas de tres capas

60 Se utilizaron el mismo poliestireno sindiotáctico del ejemplo 1 y polipropileno isotáctico MOPLen PP 310 D producido por LyondellBasell. La película de tres capas, constituidas por dos capas de i-PP con un espesor de aproximadamente 20 μ m y por una capa interior de s-PS con un espesor de aproximadamente 13 μ m, se obtuvieron mediante un procedimiento de extrusión por burbuja utilizando una temperatura de la masa fundida de 190°C para el PP y de 290°C para el s-PS. La temperatura de cabeza, en la boquilla, se ajustó a 250°C. La burbuja se obtuvo

utilizando una BUR (relación de soplado) igual a 2,5 y una DR (relación de estirado) igual a 8. Se utilizó polipropileno injertado con anhídrido maleico, denominado Plexar PX 6002 de Equistar Chemicals LP, para mejorar la adhesión entre las capas. Este polímero se mezcló combinándolo en seco con el PP en un porcentaje del 5% en peso.

5 **Ejemplo 17**

Películas coextruidas que contienen fases cocrystalinas con anetol

10 La película de tres capas coextruida, preparada según el procedimiento descrito en el ejemplo 15, se trató con una solución de anetol en acetona que tenía una concentración del 20% en peso. Después de 1 hora de desorción a temperatura ambiente, la muestra contenía una cantidad de anetol igual al 6% en peso, como se pone de manifiesto mediante los picos de absorción de infrarrojos típicos característicos de anetol, indicados con un asterisco en la figura 11A, y con precisión en las posiciones: 1608, 1510, 1247, 819, 768 cm^{-1} . En la figura 11B el espectro de difracción de rayos X de la película de tres capas después de la absorción de anetol mostró la presencia del pico a 15 10° para indicar que la fase cristalina nanoporosa desordenada se transformó en una fase cocrystalina de s-PS con anetol.

REIVINDICACIONES

1. Poliestireno sindiotáctico (s-PS) en forma cristalina nanoporosa desordenada, caracterizado por que presenta un espectro de difracción de rayos X como se ha medido mediante un difractómetro de polvo automático, en el que a 2θ (CuK α) $< 15^\circ$ se encuentran presentes únicamente dos picos con un máximo en los intervalos $8,7^\circ < 2\theta$ (CuK α) $< 9,8^\circ$ y $13,0^\circ < 2\theta$ (CuK α) $< 13,8^\circ$ y con una anchura de semialtura de por lo menos 2° .
2. Procedimiento para la preparación de s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende las etapas de:
- convertir el poliestireno sindiotáctico a partir de la forma α disponible comercialmente en s-PS amorfo;
 - tratar dicho s-PS amorfo con un agente de cocrystalización y obtener una forma cocrystalina de s-PS con dicho agente de cocrystalización;
 - eliminar dicho agente de cocrystalización y obtener s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dicha etapa a) de obtener s-PS amorfo comprende la fusión del polímero a temperaturas superiores a 250°C seguida de un enfriamiento de la fase fundida con una velocidad superior a $50^\circ\text{C}/\text{min}$.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dicha etapa a) para obtener s-PS amorfo comprende moler una forma α de gránulos de s-PS para obtener un polvo que presenta un tamaño de gránulo $\leq 500\ \mu\text{m}$.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dicho agente de cocrystalización utilizado en dicha etapa b) para tratar s-PS amorfo es un compuesto que debe satisfacer las características siguientes: A) no debe ser un disolvente de poliestireno sindiotáctico a temperaturas inferiores a 100°C ; B) debe presentar un volumen molecular inferior a $0,4\ \text{nm}^3$, en el que el volumen molecular es definido sobre la base de la fórmula $V_{\text{osp}} = M/(\rho N_a)$, en la que M y ρ son sus masa molecular y densidad y N_a es el número de Avogadro; C) debe presentar una constante de acidez $\text{pK}_a > 16$; D) debe presentar una constante de basicidad $\text{pK}_b < 10$.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha etapa de tratamiento con dicho agente de cocrystalización comprende el contacto entre el agente de cocrystalización y el s-PS amorfo mediante inmersión del s-PS amorfo en el agente de cocrystalización en forma líquida o mediante la exposición del s-PS amorfo a los vapores del agente de cocrystalización de manera que el s-PS amorfo absorba dicho agente de cocrystalización.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que dicho contacto por inmersión o dicha exposición tiene lugar durante un periodo entre 2 segundos y 60 minutos y preferentemente entre 30 segundos y 10 minutos.
8. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dicha etapa c) de eliminar el agente de cocrystalización y de formar la forma cristalina nanoporosa desordenada tiene lugar mediante desorción del agente de cocrystalización.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha eliminación tiene lugar mediante eliminación del compuesto orgánico por medio de tratamiento con CO_2 supercrítico.
10. Poliestireno sindiotáctico amorfo en forma de polvo con un tamaño de grano $\leq 500\ \mu\text{m}$ que presenta un espectro de difracción de rayos X que no contiene picos sino únicamente dos halos con difracción máxima ubicados en los ángulos de difracción 2θ CuK α de 10° y $19,5^\circ$.
11. Artículo conformado que comprende poliestireno sindiotáctico en la forma cristalina nanoporosa desordenada según la reivindicación 1.
12. Artículo conformado según la reivindicación 11, caracterizado por que es una película flexible monocapa o multicapa.
13. Artículo conformado según la reivindicación 11, caracterizado por que comprende una parte de s-PS en la forma cristalina nanoporosa desordenada.
14. Artículo conformado según la reivindicación 13, caracterizado por que dicha parte de s-PS en la forma cristalina nanoporosa desordenada se obtiene mediante deposición de una dispersión de s-PS sobre dicho artículo.
15. Procedimiento para producir un artículo funcionalmente activo, caracterizado por que comprende la deposición sobre por lo menos una parte de dicho artículo de una capa de revestimiento que comprende unas partículas de poliestireno sindiotáctico en forma amorfa que presentan un tamaño medio inferior a $300\ \mu\text{m}$, teniendo lugar dicha

deposición:

- a) en presencia de un agente de cocrystalización que se elimina a continuación, o
- 5 b) sin la presencia de un agente de cristalización y poniéndose dicha capa de revestimiento que comprende unas partículas de poliestireno sindiotáctico en forma amorfa en contacto con dicho agente de cocrystalización después de dicha deposición;
- 10 dando lugar el agente de cocrystalización que es eliminado a continuación en ambos casos a) y b) a la formación *in situ* de poliestireno sindiotáctico en forma cristalina nanoporosa desordenada, siendo dicho agente de cocrystalización un compuesto que debe satisfacer las características siguientes: A) no debe ser un disolvente de poliestireno sindiotáctico a temperaturas inferiores a 100° C; B) debe presentar un volumen molecular inferior a 0,4 nm³, en el que el volumen molecular es definido sobre la base de la fórmula $V_{osp} = M/(\rho N_a)$ en la que M y ρ son sus masa molecular y densidad y N_a es el número de Avogadro; C) debe presentar una constante de acidez $pK_a > 16$; D) debe presentar una constante de basicidad $pK_b > 10$.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que dichas partículas de s-PS o bien en forma cristalina o bien en forma amorfa presentan un tamaño medio inferior a 200 μm .
- 20 17. Procedimiento según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que dichas partículas de s-PS bien en forma cristalina o bien en forma amorfa están dispersadas en un medio de dispersión.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que dicho medio de dispersión es seleccionado de entre acetato de etilo, acetato de metilo o metiletilcetona.
- 25 19. Composición de revestimiento que comprende partículas de poliestireno sindiotáctico nanoporoso en forma cristalina desordenada según la reivindicación 1, o partículas de poliestireno sindiotáctico en forma amorfa según la reivindicación 10, dispersadas en un medio líquido dispersante y no disolvente, presentando dichas partículas de poliestireno sindiotáctico unos tamaños inferiores a 300 μm .
- 30 20. Composición según la reivindicación 19, caracterizada por que dichas partículas de s-PS presentan unos tamaños inferiores a 200 μm , preferentemente inferiores a 150 μm , más preferentemente inferiores a 50 μm y todavía más preferentemente inferiores a 10 μm .
- 35 21. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por que dicho s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada está conformado como un artículo funcionalmente activo, y por que dicha etapa a) de obtener s-PS amorfo mediante fusión se realiza mediante moldeo por inyección del polímero a unas temperaturas superiores a 250° C seguido de un enfriamiento rápido de la fase fundida.
- 40 22. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por que dicho s-PS en forma cristalina nanoporosa desordenada está conformado como un artículo funcionalmente activo, y por que dicha etapa a) de obtener s-PS amorfo mediante fusión se realiza mediante coextrusión del polímero a unas temperaturas superiores a 250° C seguido de un enfriamiento rápido de la fase fundida.

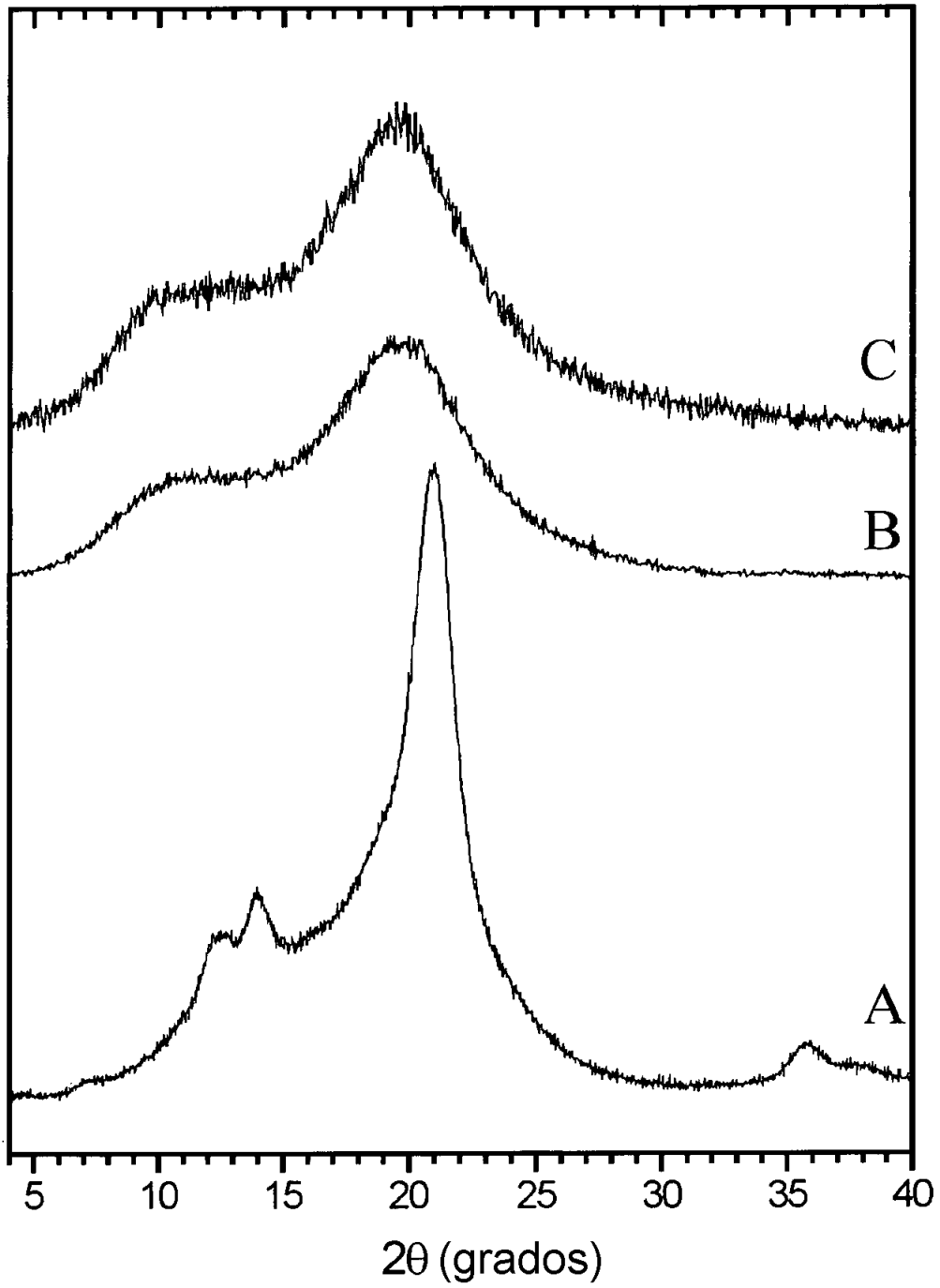


Fig. 1

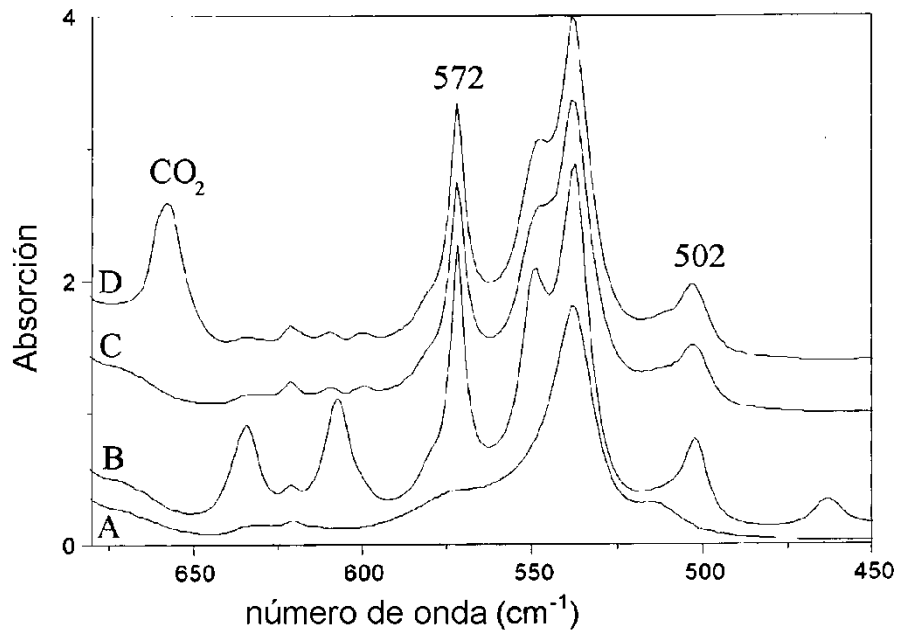


Fig. 2

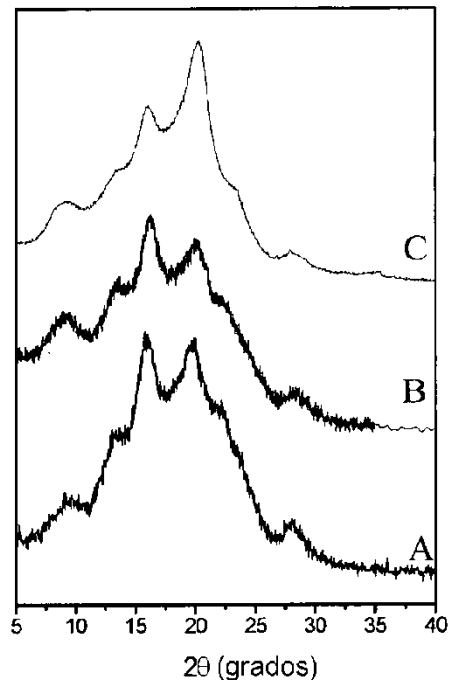


Fig. 3

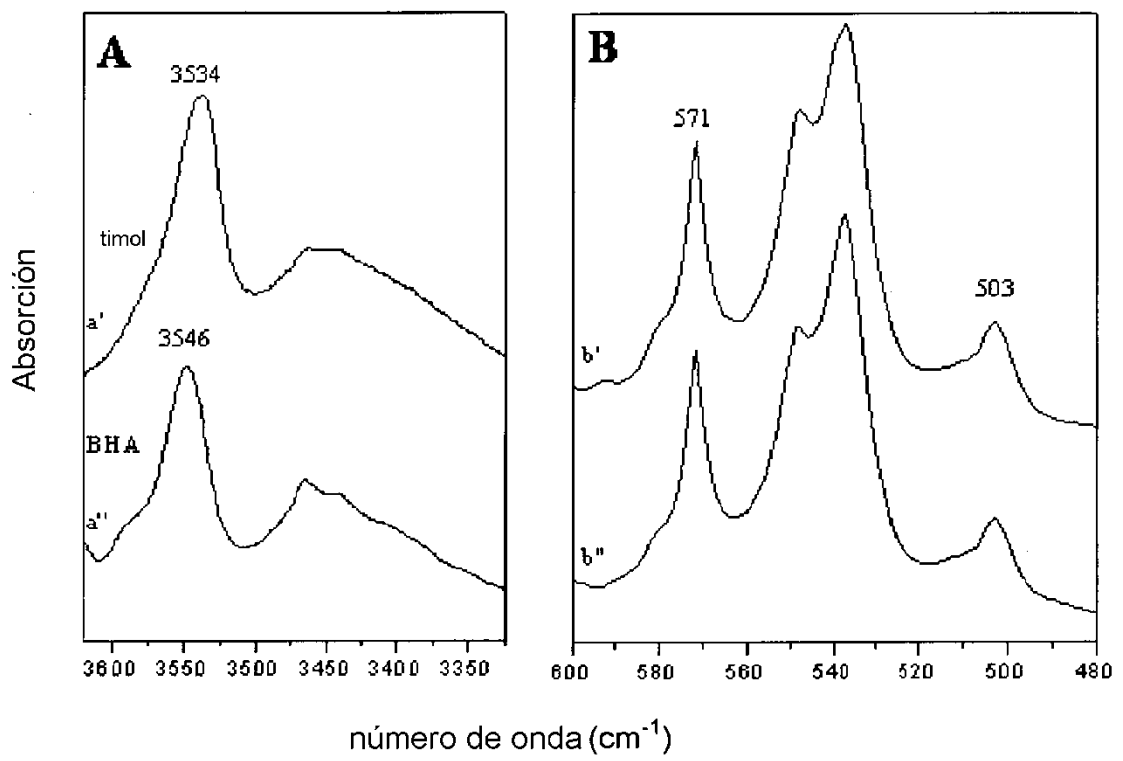


Fig. 4

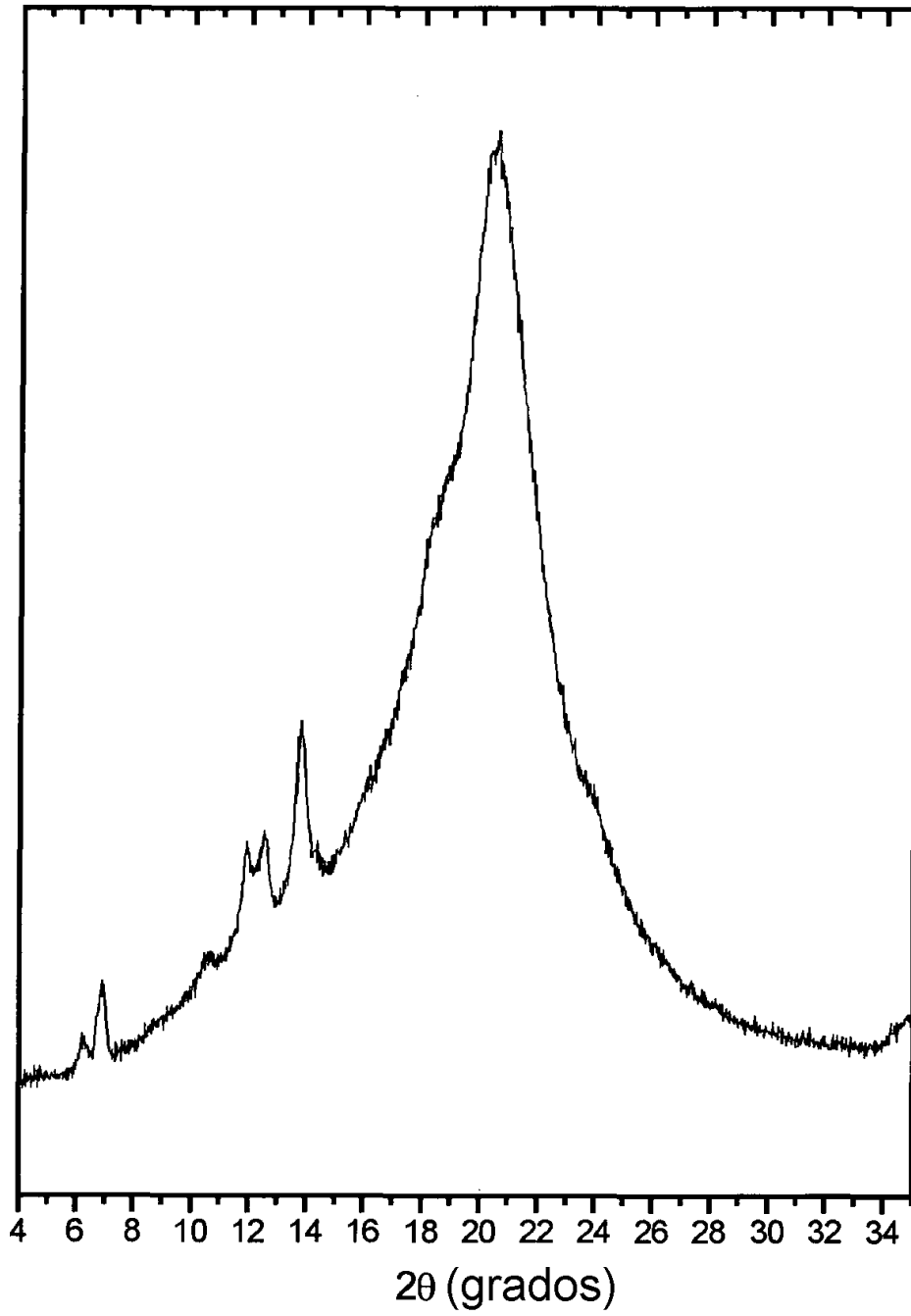


Fig. 5

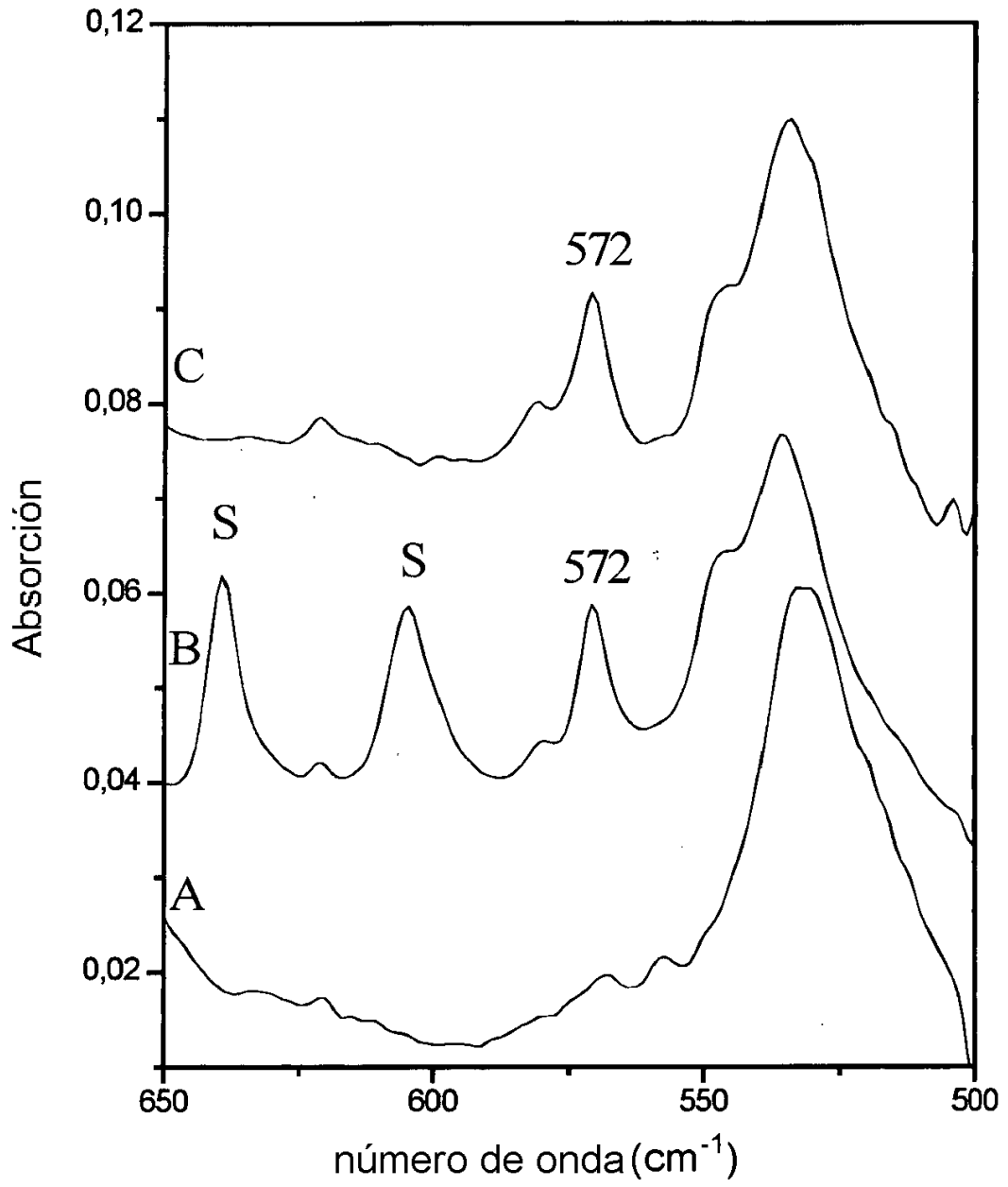


Fig. 6

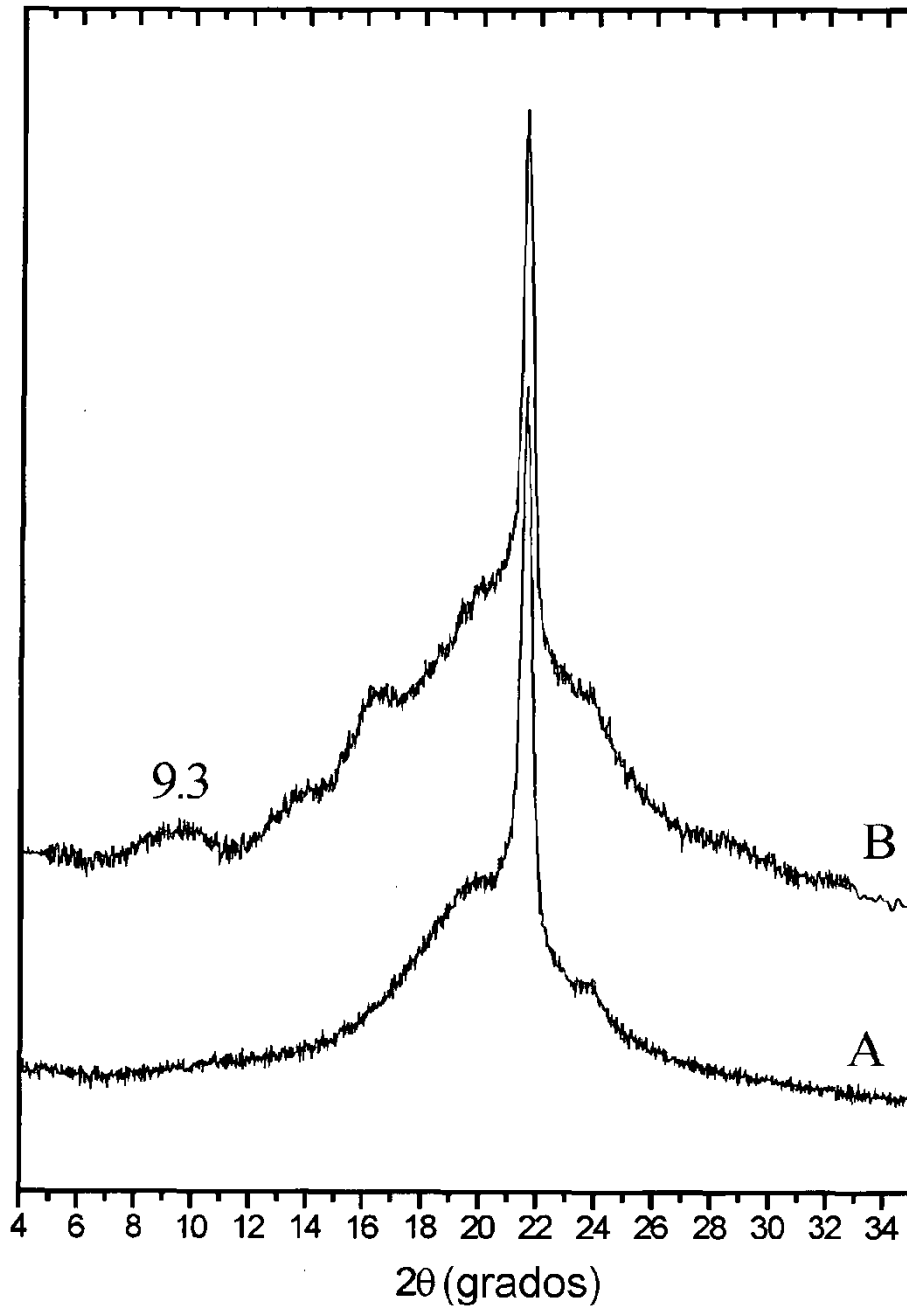


Fig. 7

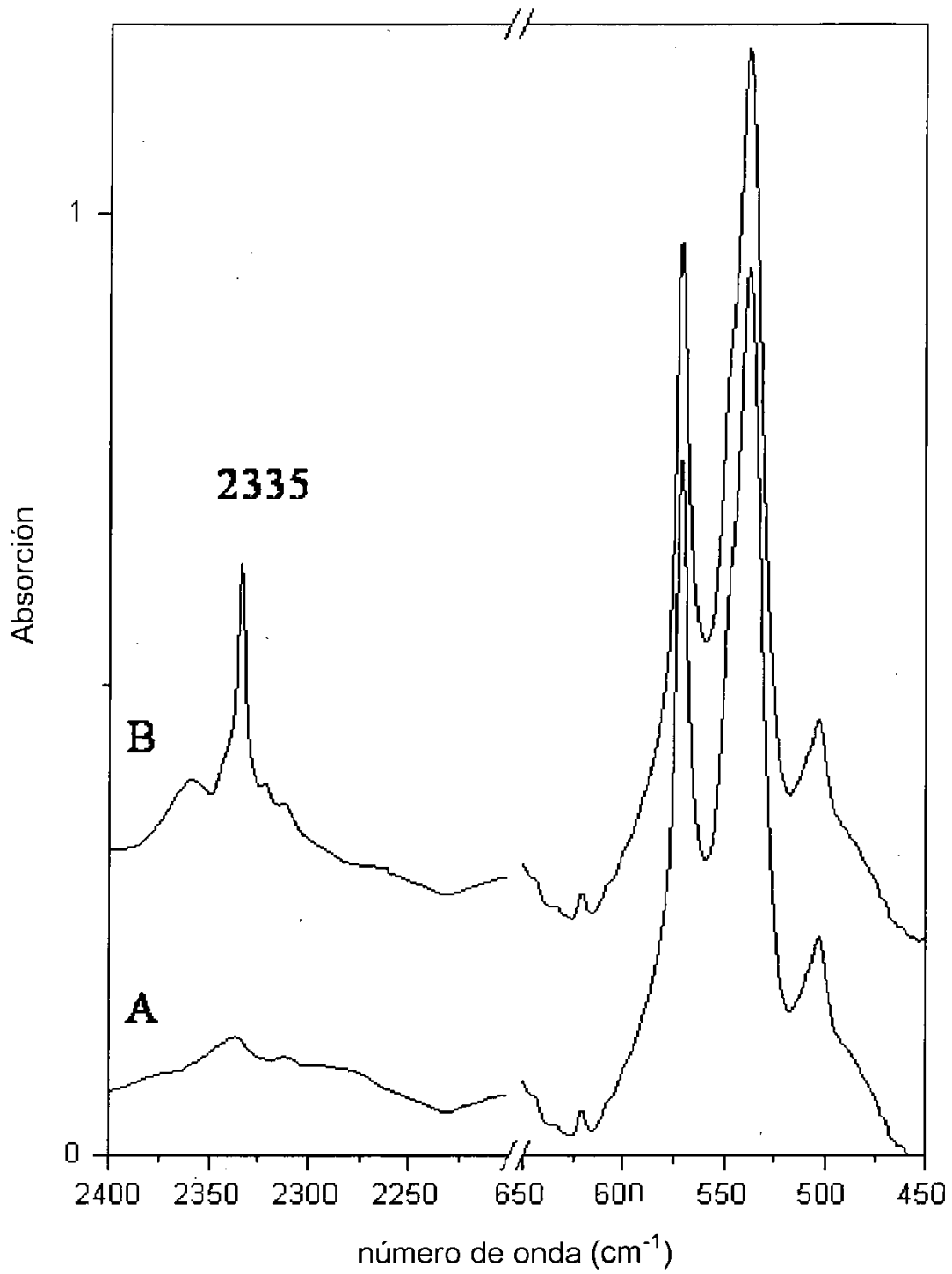


Fig. 8

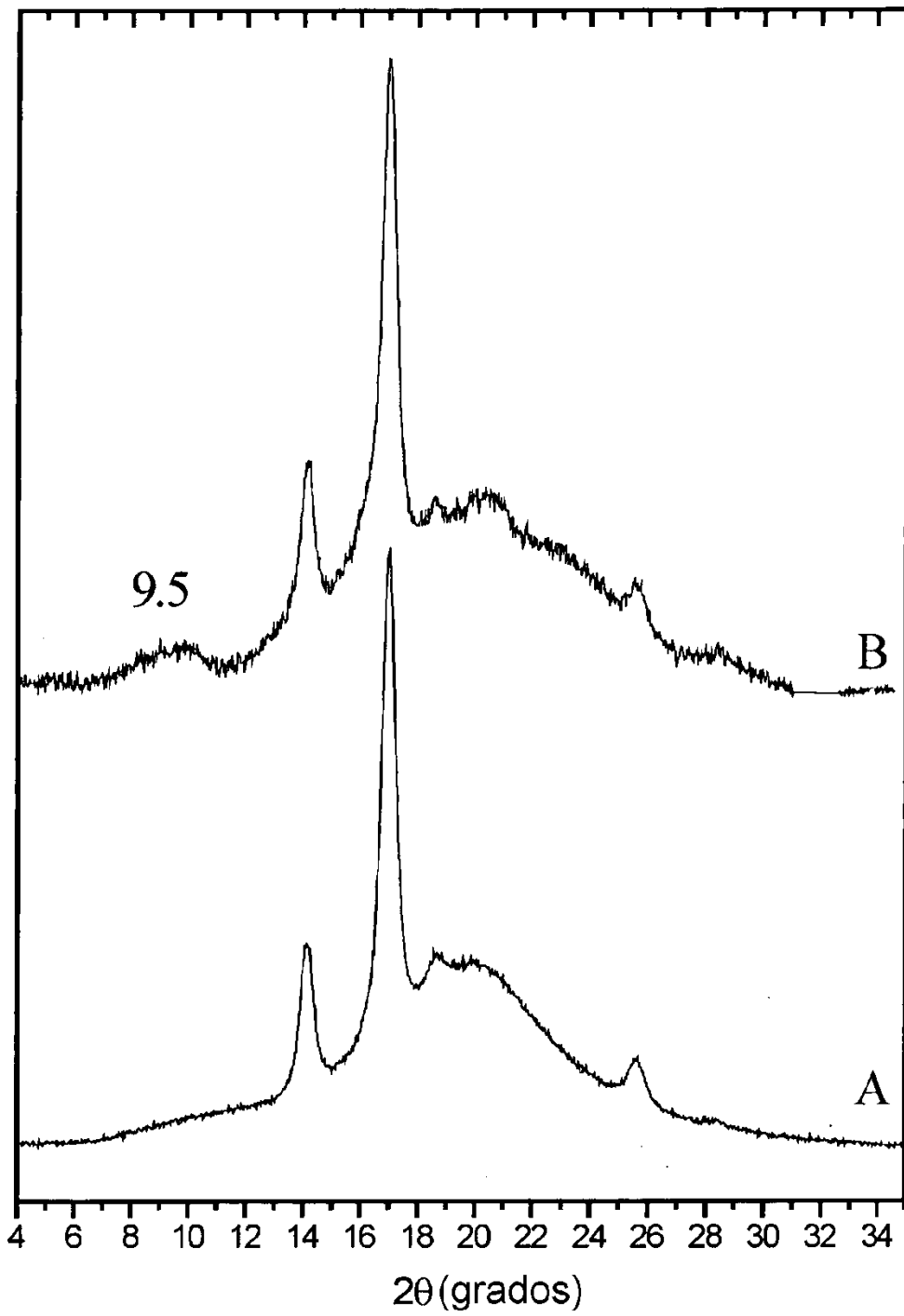


Fig. 9

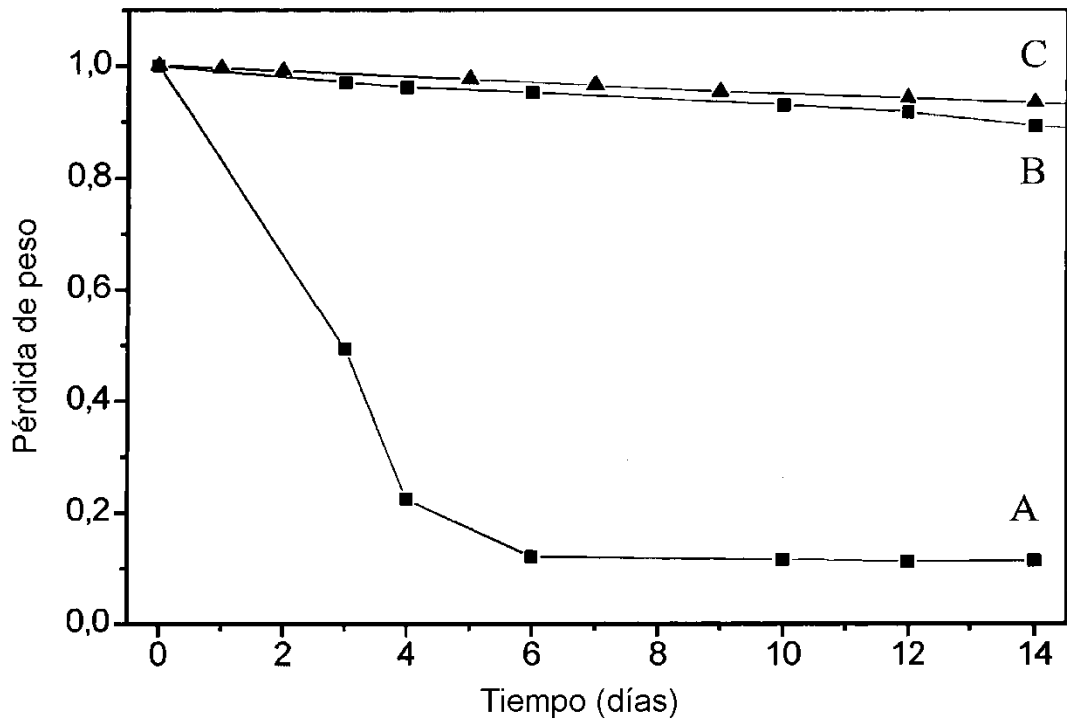


Fig. 10

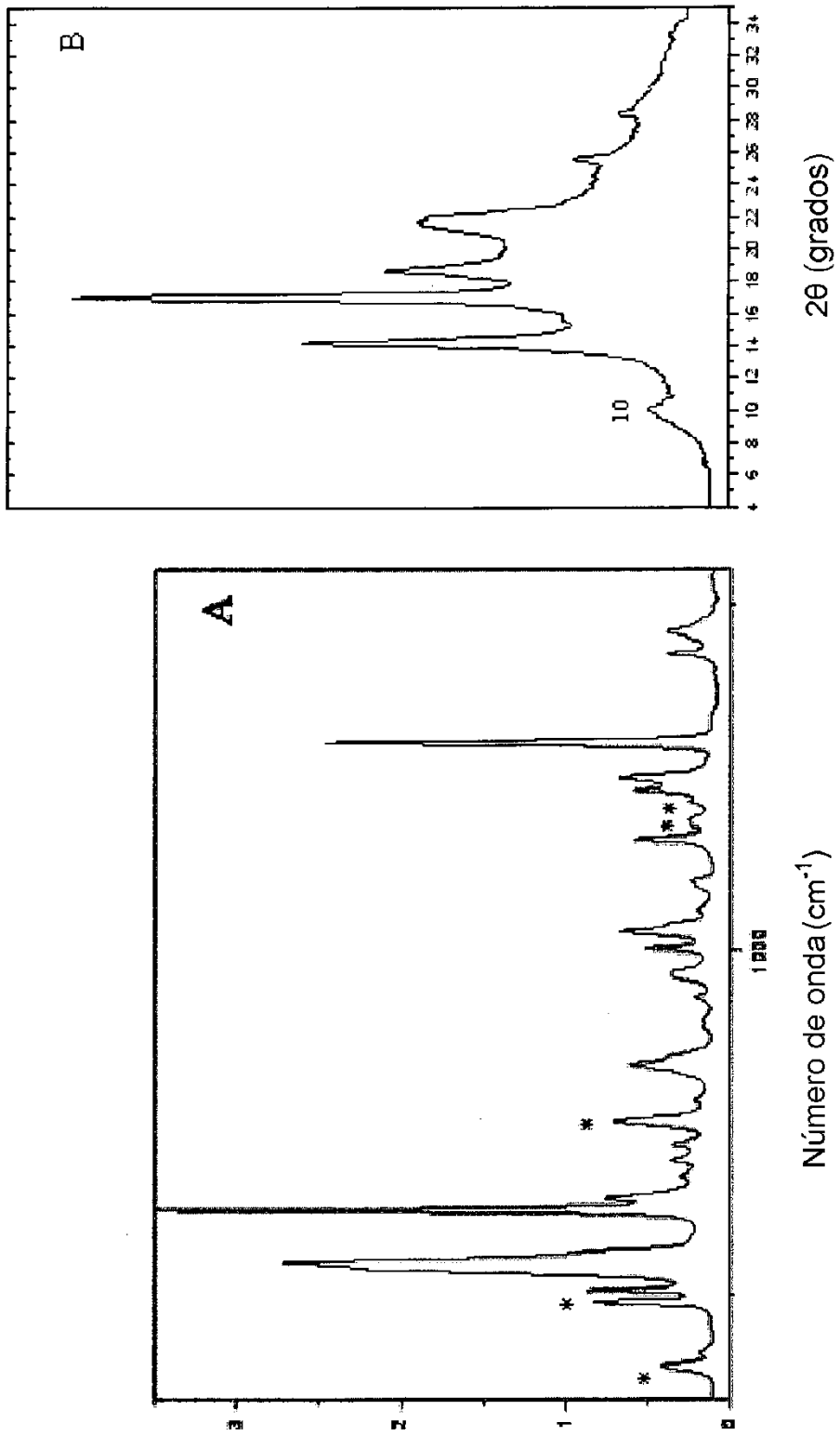


Fig. 11