

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 229**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/053** (2006.01)

**C09D 179/02** (2006.01)

**C08K 3/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008 E 08744782 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2134780**

54 Título: **Composiciones de elevada barrera y artículos que emplean las mismas**

30 Prioridad:

**30.03.2007 US 909176 P**

**04.04.2007 US 910084 P**

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

**09.05.2016**

73 Titular/es:

**TAGHLEEF INDUSTRIES INC. (100.0%)**  
**2751 Centerville Road, Suite 400**  
**Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**WILKIE, ANDREW F. y**  
**MIDGETTE, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ESPIELL VOLART, Eduardo María**

**ES 2 569 229 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**

Composiciones de elevada barrera y artículos que emplean las mismas.

**Campo de la invención**

5

La invención se refiere generalmente a composiciones de elevada barrera empleadas como una capa resinosa sobre artículos y a artículos que emplean tales composiciones de elevada barrera. Más preferiblemente, tales composiciones proporcionan una elevada barrera frente a gases, tales como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y mezclas de los mismos y también pueden proporcionar propiedades de barrera deseadas para líquidos orgánicos, tales como disolventes basados en hidrocarburos. Estas composiciones de elevada barrera se pueden utilizar en una amplia variedad de artículos tales como artículos y películas de plástico para embalaje. Lo más preferiblemente, los artículos o las películas de plástico se emplean para envasar productos alimenticios. Sin embargo, las composiciones de barrera de esta invención se pueden emplear como revestimientos en una variedad de artículos diferentes en los cuales se desean o requieren propiedades de barrera, tal como en el revestimiento de botellas de bebida para retener la carbonatación, el revestimiento de artículos de caucho tales como neumáticos de vehículos para evitar la pérdida de aire, el envasado de productos farmacéuticos para evitar la entrada de aire, en globos para evitar la pérdida de aire, en envasado para conservar los sabores y aromas de los productos envasados, y en productos que requieren resistencia a disolventes, tales como las etiquetas empleadas en medios en los que se desea una barrera frente a disolventes basados en hidrocarburos, etc.

20

**Antecedentes de la invención**

Se ha desvelado en la técnica anterior que la resina de polieteramina (PHAE) es una composición de barrera frente al oxígeno razonablemente efectiva para su uso en artículos tales como estructuras de película de plástico para mejorar las propiedades de barrera frente a oxígeno de tales artículos. Se incluyen divulgaciones representativas relacionadas con revestimientos de resina de polieteramina en las Patentes de Estados Unidos números 4.647.648 (Silvis *et al.*); 5.275.853 (Silvis *et al.*); 5.834.078 (Cavit *et al.*); 6.589.621 (Beckerdite *et al.*); 7.163.727 (Su *et al.*); 5.008.137 (Nugent *et al.*); 5.489.455 (Nugent *et al.*); 5.573.819 (Nugent *et al.*) y 6.982.199 (Shi *et al.*). Las solicitudes de patente publicadas de Estados Unidos representativas son 20060233988 y 20050186414; ambas de Su *et al.*

30

Aunque una capa de resina de polieteramina proporciona propiedades mejoradas de barrera frente al oxígeno en las estructuras de película, existe la continua necesidad de conseguir propiedades de barrera incluso mayores; lo más preferiblemente a gases, pero también a líquidos orgánicos. También es muy deseable que tales propiedades de barrera mayores se consigan sin ningún efecto adverso significativo en las demás propiedades deseadas de la película, tales como, la tasa de transmisión de vapor de agua y la turbidez, o la pérdida de claridad.

35

Esta invención se refiere a composiciones que tienen propiedades de barrera mejoradas, en comparación con las propiedades de barrera de la resina de polieteramina (PHAE) sola, y a artículos que emplean tales composiciones; preferiblemente artículos empleados en aplicaciones de envasado, tales como películas de plástico y recipientes, por ejemplo, botellas de PET y lo más preferiblemente artículos empleados en el envasado de productos alimenticios que incluyen líquidos carbonatados y potencialmente otros líquidos. Sin embargo, se cree que las composiciones de la presente invención se pueden usar como revestimientos en una amplia variedad de otros productos en los cuales se desean o requieren propiedades de barrera frente a gases o líquidos orgánicos, tales como en neumáticos de vehículos para ayudar a la prevención de la pérdida de aire de los mismos.

40

45

**Breve resumen de la invención**

La presente invención proporciona una composición de barrera alta frente al gas tal como se define en la reivindicación 1 así como un artículo que incluye una capa de elevada barrera frente al gas que comprende una composición como se define en la reivindicación 1.

50

Las composiciones de barrera elevada de acuerdo con la presente invención incluyen una mezcla de resina de polieteramina y ciertos aditivos que son compuestos orgánicos altamente hidroxilados (incluyendo polímeros). En ciertas realizaciones preferidas también se incluye ácido bórico.

55

A menos que se limite específicamente de otro modo en el presente documento, la referencia en la presente solicitud, incluyendo las reivindicaciones, a un "compuesto orgánico altamente hidroxilado" significa compuestos orgánicos hidroxilados que incluyen una proporción de hidroxilo con respecto a carbono de 0,5 o mayor; más preferiblemente mayor de 0,6 e incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,6-1. Lo más preferiblemente, los compuestos orgánicos altamente hidroxilados son de bajo peso molecular; sin embargo, de acuerdo con los aspectos más amplios de la presente invención, los compuestos orgánicos altamente hidroxilados pueden ser polímeros que no tienen bajo peso molecular tales como alcohol polivinílico cristalizado. A menos que se limite específicamente de otro modo, la referencia en la presente solicitud, incluyendo las reivindicaciones, a "bajo peso molecular" significa un peso molecular de menos de 2000; más preferiblemente menos de 1000; incluso más preferiblemente menos de 500 e incluso más

60

preferiblemente menos de 200.

5 Aunque la presente invención se refiere generalmente a composiciones o revestimientos que proporcionan propiedades de elevada barrera frente a gases y líquidos orgánicos, la presente invención se describirá con respecto a composiciones que emplean propiedades de elevada barrera frente al oxígeno.

10 Las composiciones de barrera frente al oxígeno de la presente invención son una mezcla de resina de polieteramina y uno o más compuestos orgánicos altamente hidroxilados, con o sin ácido bórico, que tienen lo más preferiblemente un bajo peso molecular, y que se emplean como un revestimiento o capa sobre artículos con un porcentaje en peso de dicha composición para mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno de la resina de polieteramina en al menos un veinte por ciento (20 %) con aproximadamente el mismo peso de revestimiento de la resina de polieteramina sola sobre dichos artículos.

15 En realizaciones preferidas de la presente invención, el material mezclado con la resina de polieteramina en la composición de elevada barrera frente al oxígeno es glicerina (PM 92,09) o sorbitol (PM 178,14) o mezclas de glicerina y sorbitol. Lo más preferido, el material altamente hidroxilado añadido a la polieteramina, es el sorbitol.

20 Se debería observar que el sorbitol, y si se desea el ácido bórico (en su forma anhidra) se podrían añadir potencialmente de forma directa (*in situ*) al proceso de extrusión de reacción en el que se forma la PHAE. En este último caso, la PHAE ya incluirá los aditivos preferidos de acuerdo con la presente invención.

25 El sorbitol [C6] es una de las diversas moléculas hidroxiladas lineales saturadas [OH/C = 1] de la clase denominada "alcoholes azucarados". Otros alcoholes azucarados potencialmente utilizables en la presente invención incluyen eritritol [C4], xilitol [C-5], L-arabitol [C-5], D-manitol [C6, isómero del sorbitol]. Los alcoholes azucarados básicamente hidroxilados [OH/C >0,7], maltitol [C-10] e hidrato de D-lactitol [C11] contienen estructuras de anillos y son significadamente más complejos (voluminosos) que los alcoholes azucarados lineales, los cuales son preferidos. Se ha determinado que los alcoholes azucarados C4-C6 y sus isómeros producen mejoras esencialmente equivalentes en la barrera frente al oxígeno cuando se añaden a la PHAE donde las mayores moléculas C10 y superiores proporcionan una menor mejora. Sin embargo, se considera que estos últimos alcoholes azucarados están dentro del alcance más amplio de la presente invención.

30 Se considera que el sorbitol es el aditivo más preferido del grupo debido a su alto punto de ebullición, bajo coste, y disponibilidad comercial.

35 Los Solicitantes también han descubierto que la sacarosa (azúcar de mesa) y la fructosa (jarabe de maíz) proporcionan mejora de barrera frente al gas a la PHAE.

40 En esta invención, el material mezclado con la resina de polieteramina está presente en un porcentaje en peso en el intervalo de un 0,5 a al menos un 40 % basado en el peso de la composición. El intervalo preferido para la glicerina es de más de un 5 % a al menos un 30 % y el intervalo preferido para el sorbitol es de más de un 5 % a al menos un 40 %.

45 Con respecto al límite superior de glicerina, viene impuesto por la exudación de glicerina de la composición, que da como resultado la existencia de una condición aceitosa no deseada. De acuerdo con los aspectos más amplios de la invención que emplean glicerina, el límite en peso superior de glicerina de la composición está dictado por la exudación de la glicerina de la composición discutida anteriormente.

50 Dado que tanto la glicerina como el sorbitol son considerablemente menos costosos que la polieteramina, es beneficioso poder utilizar la mayor cantidad posible de glicerina o sorbitol en la mezcla, mientras se proporciona la reducción correspondiente en la cantidad, o peso, de la polieteramina.

55 Además, cuando exista la posibilidad de exponer las composiciones de la presente invención que emplean compuestos altamente hidroxilados a condiciones de humedad elevada, con el fin de prevenir el empeoramiento de la claridad de la composición, es decir, el aumento de la turbidez, se añade ácido bórico a la mezcla; preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente un 0,5 % y menos de un 3 % en peso, basado en el peso total de la composición. Los Solicitantes también han descubierto que la adición de ácido bórico al sorbitol en realidad estabiliza el sorbitol; lo que hace del sorbitol un aditivo deseado incluso en los productos en los que la turbidez no es un problema.

60 Los artículos que incluyen propiedades de elevada barrera (preferentemente frente a gases o líquidos orgánicos) también constituyen una parte de la presente invención e incluyen, pero no se limitan a, artículos que tienen un revestimiento o capa de barrera alta frente al oxígeno que comprende una mezcla de resina de polieteramina y uno o más compuestos orgánicos altamente hidroxilados, y también preferiblemente ácido bórico cuando la turbidez es una preocupación o cuando el ácido bórico estabiliza el compuesto orgánico altamente hidroxilado particular que se emplea. Los aditivos empleados mejoran las propiedades de barrera frente a oxígeno de la resina de polieteramina en al menos un veinte por ciento (20 %).

65 En la realización más preferida de la presente invención, se aplica una capa de elevada barrera frente al oxígeno en

forma de un revestimiento acuoso a un artículo coextruido, tal como un recipiente o sustrato de plástico flexible tal como una película de plástico flexible empleada en aplicaciones de embalaje.

Lo más preferiblemente, el artículo de plástico coextruido es una película de plástico orientada biaxialmente, y la capa de barrera alta frente al oxígeno se aplica como revestimiento al sustrato coextruido después de orientar biaxialmente el sustrato o entre las etapas de orientación de dirección de la máquina o dirección transversal a la máquina en la formación del sustrato de plástico (o a un tubo fundido antes de la orientación biaxial o a una lámina fundida antes de la orientación biaxial simultánea tal como en un motor de inducción de velocidad lineal (LSIM)). Esta capa de revestimiento también se puede aplicar a películas y láminas no orientadas (fundidas) y orientadas monoaxialmente.

Cuando el revestimiento se emplea en línea, antes de ser orientado en una dimensión transversal en un horno calentador, es importante que el punto de ebullición del compuesto orgánico altamente hidroxilado sea suficientemente alto de modo que no se retire por vaporización durante el tiempo de estancia de la película en el horno de orientación (por ejemplo, la sección tensora de una línea de formación de película). La glicerina pura tiene un punto de ebullición de aproximadamente 182 °C, mientras que la glicerina de calidad comercial tiene generalmente impurezas que tienden a disminuir el punto de ebullición a aproximadamente 171 °C. La glicerina de calidad comercial se puede retirar por vaporización del producto en algunas operaciones de producción cuando se expone a temperaturas que exceden de 171 °C durante un tiempo lo suficientemente prolongado para hacer que se produzca tal vaporización.

En las realizaciones más preferidas de la invención, el sustrato coextruido incluye un núcleo de poliolefina; preferentemente polipropileno y una capa de fijación para promover la adhesión del revestimiento polar de elevada barrera frente al oxígeno y el sustrato de plástico no polar.

En una realización preferida de la presente invención, la capa de fijación es una poliolefina injertada con anhídrido maleico; preferiblemente polipropileno y lo más preferiblemente un homopolímero de polipropileno o un copolímero de etileno-propileno en el que el contenido de etileno es menos de un diez por ciento (10) en peso del copolímero.

Los anteriores y otros objetivos de la presente invención se comprenderán mejor con referencia a la descripción del mejor modo de la invención, el cual sigue a continuación.

### **Mejor modo de la invención**

La presente invención esta dirigida a composiciones de elevada barrera frente a gases que emplean resina de polieteramina y que tienen propiedades de barrera frente a gases mejoradas en comparación con la resina de polieteramina sola. Esta invención se describirá con detalle con respecto a las propiedades de barrera mejoradas frente al oxígeno proporcionadas por las composiciones de barrera.

En particular, los Solicitantes han descubierto, de modo bastante sorprendente, que se pueden mezclar glicerina, y sorbitol (lo más preferiblemente sorbitol) con resina de polieteramina individualmente o en combinación, con o sin ácido bórico, para formar una composición de elevada barrera frente al oxígeno que excede básicamente las propiedades de barrera frente al oxígeno de la resina de polieteramina sola. Además, como se ha indicado anteriormente, los Solicitantes han descubierto que la adición de ácido bórico al sorbitol en realidad estabiliza el sorbitol.

Las composiciones de la presente invención mejoran las propiedades de barrera frente al oxígeno de la resina de polieteramina sola en al menos un veinte por ciento (20 %) cuando se incluyen como revestimiento sobre una película de plástico con el mismo nivel de espesor que la resina de polieteramina por sí misma. Aunque la realización preferida emplea sorbitol como aditivo de la polieteramina para mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno, de acuerdo con los aspectos más amplios de la presente invención, se pueden añadir otros compuestos orgánicos altamente hidroxilados a la polieteramina, con la condición de que estos aditivos funcionen para reducir las propiedades de barrera frente al oxígeno de la composición de barrera.

Las resinas de polieteramina representativas utilizables en la presente invención están disponibles en el mercado en ICI Paints North America, 16651 Sprague Road, Strongsville, OH 44136, y son materiales de revestimiento basados en agua denominados OxyBloc® 670 C 1376 y OxyBloc® 1370. Algunas formulaciones de resina de polieteramina representativas se desvelan en las Patentes de Estados Unidos números 5.275.853 y 5.834.078. De acuerdo con los aspectos más amplios de la presente invención, se cree que se pueden utilizar en la presente invención resinas de polieteramina distintas del OxyBloc® identificado anteriormente. De hecho, la fórmula estructural para el OxyBloc® puede constituir numerosas variaciones, tal como se desvela en la Patente de Estados Unidos 6.589.621, titulado "Polieteraminas térmicamente estables" y que identifica a Beckerdite *et al.*, como inventores. OxyBloc® 670 C 1376 es la resina de polieteramina que es mas preferida en la presente invención.

OxyBloc® 670 C 1376, se suministra en un sistema basado en agua con aproximadamente un 25 %-35 % de sólidos y se caracteriza en su forma anhidra seca por ser completamente amorfo. Este material o composición de revestimiento se puede aplicar a la superficie de un artículo polimérico, tal como una película de plástico, mediante cualquier método conocido, incluyendo revestimiento en huecograbado directo. Este revestimiento se puede aplicar fuera de línea a un sustrato de película base después de que la película base se haya coextruido y orientado biaxialmente, o se puede

5 aplicar en línea durante la fabricación de la película base, en la que el revestimiento se aplica al sustrato después de la orientación en la dirección de la máquina, pero antes de la orientación en la dirección transversal (también revestimiento de lámina/tubo fundido y a continuación orientación biaxial a través de LSIM o procesos de película soplada (tubular)). En las últimas técnicas, el revestimiento se seca para retirar el agua antes de la finalización de la etapa de orientación en la dirección transversal y/o MD/TD (soplado/LSIM).

10 Aunque la presente invención se describirá en adelante en el presente documento con respecto al uso de las composiciones de la presente invención sobre películas de plástico, de acuerdo con los aspectos más amplios de la presente invención, los revestimientos de la presente invención se pueden usar sobre cualquier artículo en el que se deseen propiedades de barrera mejoradas (preferentemente frente a gases y líquidos orgánicos), incluyendo artículos rígidos tales como recipientes de plástico. Lo más preferiblemente, los artículos sobre los cuales se emplean de forma deseable las composiciones de la presente invención son artículos destinados a usarse para envasado de alimentos y productos líquidos.

15 Como se ha indicado anteriormente, los Solicitantes han determinado que las mezclas de la presente invención, que incluyen resina de polieteramina mezclada con uno o más compuestos orgánicos altamente hidroxilados, más preferiblemente compuestos de bajo peso molecular, por ejemplo, glicerina y/o sorbitol, ambos con o sin ácido bórico, mejorarán las propiedades de barrera frente al gas de la película, en comparación con la utilización de un revestimiento de resina de polieteramina por sí mismo.

20 Los Solicitantes han determinado que los compuestos orgánicos altamente hidroxilados que se pueden usar en la presente invención necesitan ser solubles en la resina de polieteramina. Además, los ingredientes descritos previamente que se añaden a la resina de polieteramina no deberían interactuar adversamente con la resina de polieteramina para hacer que la mezcla de revestimiento acuosa se espese excesivamente, se gelifique o se haga similar a pasta en un período de tiempo razonable antes de su aplicación (denominado generalmente tiempo de empleo útil) y por lo tanto hacer que la composición no se puede utilizar en la presente invención.

25 Como se explicará más adelante en el presente documento, los Solicitantes descubrieron de manera bastante sorprendente que la adición de glicerina a la resina de polieteramina mejora las propiedades de barrera frente al oxígeno de la película revestida, en comparación con una película similar en la que el revestimiento incluye únicamente resina de polieteramina, es decir, donde la resina de polieteramina no se mezcla con glicerina. Basándose en este descubrimiento, los Solicitantes han experimentado con una variedad de materiales diferentes como posibles aditivos para la resina de polieteramina y, hasta la fecha, han descubierto que el sorbitol, tanto solo como en combinación con glicerina, mejora de forma muy efectiva las propiedades de barrera frente al oxígeno de la resina de polieteramina, y en realidad es preferido sobre la glicerina. Los Solicitantes también han determinado que el aditivo para la resina de polieteramina podría ser una mezcla de glicerina y sorbitol, en comparación con el uso de cada uno por separado, como se discutirá con mayor detalle más adelante en el presente documento. Los Solicitantes creen además que un experto en la materia provisto con la invención divulgada en el presente documento podrá determinar los compuestos orgánicos altamente hidroxilados, además de glicerina y sorbitol, que mejorarán las propiedades de barrera frente al oxígeno de las resinas de polieteramina.

30 Como se explicará con mayor detalle más adelante en el presente documento, los Solicitantes también han descubierto que la adición de ácido bórico a ciertos ingredientes mencionados anteriormente mejora sustancialmente la resistencia del revestimiento seco en ambientes de humedad relativa elevada (humedad). Además, se ha descubierto que el ácido bórico estabiliza el sorbitol y por lo tanto puede estabilizar otros compuestos orgánicos altamente hidroxilados utilizables.

35 La presente invención se desvelará específicamente en primer lugar en relación con la adición de glicerina en las cantidades especificadas a la resina de polieteramina para conseguir las propiedades de barrera frente al oxígeno mejoradas de acuerdo con la presente invención. Después de esto, la invención se tratará con respecto a la adición de mezclas de glicerina y sorbitol, sorbitol solo y sorbitol/ácido bórico.

40 La motivación inicial para modificar el revestimiento de OxyBloc<sup>®</sup> con glicerina surgió del deseo de exfoliar y compatibilizar una nanoarcilla en el OxyBloc<sup>®</sup> 670 C 1376 para mejorar el rendimiento de barrera (es decir, romper en partes o separar las placas apiladas de las partículas de nanoarcilla para hacer la nanoarcilla compatible con la resina de polieteramina). Los Solicitantes creyeron que la adición de una nanoarcilla exfoliada de forma apropiada aumentaría o mejoraría potencialmente el rendimiento de barrera frente a oxígeno de la película. Los Solicitantes sólo pretendían emplear la glicerina como un dispersante para la nanoarcilla, no esperando que la propia glicerina proporcionara propiedades mejoradas de barrera frente al oxígeno. Específicamente, la glicerina es un líquido viscoso que, de acuerdo con el pensamiento inicial de los Solicitantes, parecía proporcionar un medio de alta viscosidad para que las partículas de nanoarcilla se exfoliaran con una mezcla de alta cizalladura. Se esperó compatibilidad de la glicerina con OxyBloc<sup>®</sup> debido a que cada componente poseía la funcionalidad hidroxilo.

45 De acuerdo con el ensayo inicial, se premezcló una nanoarcilla suministrada por Sud-Chemie, Nanofil<sup>®</sup>2, en una proporción de aproximadamente 1:7 partes en peso de arcilla con respecto a glicerina y se agitó con una cuchilla de mezcla de alta cizalladura a una velocidad de aproximadamente 2200 rpm. A continuación se añadió agua desionizada

con el fin de reducir la viscosidad de la mezcla de tipo pasta de modo que se pudiera añadir a la resina de polieteramina basada en agua. El revestimiento resultante se aplicó a continuación a un sustrato de polipropileno orientado biaxialmente tratado a la llama de aproximadamente calibre 115 con una varilla de Meyer n.º 10, y a continuación se secó con aire caliente posteriormente a 115 °C durante ~2 minutos. El revestimiento seco tenía una composición de aproximadamente 80 partes de OxyBloc® (es decir, resina de polieteramina) /17,5 partes de glicerina/ 2,5 partes de nanoarcilla. Como un control, los Solicitantes formularon un revestimiento de un 80 % de resina de polieteramina y un 20 % de glicerina, y como un segundo control emplearon un revestimiento de un 100 % de resina de polieteramina. Los resultados del ensayo se muestran a continuación en la Tabla 1.

**TABLA 1**

Composición de revestimiento	Peso del revestimiento (lb/resma)	% de turbidez	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 37,8 °C (100 °F), 90 % de HR)	O <sub>2</sub> TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 23 °C (73 °F), 0 % de HR)
OxyBloc® 670 C 1376	2,94	3,1	0,22	0,24
Oxy/glicerina/Nanofil2	2,45	11,7	0,27	0,12
OxyBloc/glicerina	2,85	3,3	0,25	0,09

De modo bastante sorprendente, y como se puede observar en la Tabla 1, los resultados del ensayo mostraron que para pesos de revestimiento similares, las propiedades de barrera frente al oxígeno del revestimiento de OxyBloc® 670 C 1376 mejoraron considerablemente con la incorporación de glicerina al mismo. Además, la adición de la nanoarcilla no mejoró las propiedades de barrera frente al oxígeno y en realidad provocó un aumento sustancial en la turbidez de la película (debido a que la nanoarcilla no se exfolió y creó microhuecos). Sin embargo, se cree que la nanoarcilla, y posiblemente otras nanopartículas, si se exfolia apropiadamente, puede funcionar para mejorar las propiedades de barrera de la película sin crear un problema de turbidez excesivo.

De ese modo, los Solicitantes descubrieron que el material destinado a funcionar como vehículo para la nanoarcilla, es decir, la glicerina, en realidad proporcionó las propiedades mejoradas de barrera frente al oxígeno, mientras que la propia nanoarcilla no proporcionó ningún beneficio material. De hecho, el revestimiento que incluía OxyBloc®, glicerina y nanoarcilla tuvo una tasa de transmisión de oxígeno ligeramente mayor que la mezcla de OxyBloc® y glicerina, por sí misma. Específicamente, la combinación de OxyBloc®, glicerina y Nanofil®2 tuvo una tasa de transmisión del oxígeno de 0,12 cm<sup>3</sup>/645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>)/día cuando el peso de revestimiento fue de 2,45 lb por resma, mientras que la mezcla de OxyBloc® y glicerina tuvo una tasa de transmisión del oxígeno de 0,09 cm<sup>3</sup>/645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>)/día con un peso de revestimiento de 2,85 lb por resma. Es posible que las propiedades de barrera de transmisión del oxígeno ligeramente mejores de la mezcla de OxyBloc/glicerina por sí misma se puedan atribuir al hecho de que el peso de revestimiento fue ligeramente mayor que el peso de revestimiento del revestimiento de OxyBloc®/glicerina/Nanofil®2. Sin embargo, parece definitivo que la adición de Nanofil®2 a la mezcla no mejora las propiedades de barrera de transmisión del oxígeno y, de hecho, afecta de forma sensiblemente adversa a la claridad del producto.

A diferencia, el OxyBloc® por sí mismo, con un peso de revestimiento de 2,94 lb por resma (el mayor peso de revestimiento de las tres muestras) tuvo un nivel de transmisión del oxígeno de 0,24 cm<sup>3</sup>/645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>)/día; sustancialmente mayor que el nivel de transmisión de oxígeno empleando glicerina en la mezcla.

De ese modo, la combinación de OxyBloc y glicerina mostró una mejora significativa de aproximadamente un 63 % en las propiedades de barrera de transmisión del oxígeno, en comparación con el OxyBloc, por sí mismo. El porcentaje de mejora en las propiedades de barrera al que se hace referencia en la presente solicitud se calcula mediante la siguiente fórmula:

Porcentaje de mejora = 100 - ((tasa de transmisión de oxígeno de la Mezcla/tasa de transmisión de oxígeno de resina de la polieteramina por sí misma) x 100).

Se debería observar que este ensayo inicial de un 20 por ciento en peso de glicerina en la mezcla de OxyBloc y glicerina no mostró ninguna prueba de exudación del propio OxyBloc®.

En resumen, la mezcla de OxyBloc® y glicerina mejoró considerablemente las propiedades de barrera frente al oxígeno de la película en comparación con el uso del OxyBloc® por sí mismo. Además, la adición de la nanoarcilla no mejoró las propiedades de barrera frente al oxígeno y en realidad provocó un aumento considerable de la turbidez del producto. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, potencialmente, una nanoarcilla (o nanopartícula) exfoliada apropiadamente podría mejorar adicionalmente las propiedades de barrera frente al oxígeno de la película sin provocar excesiva turbidez.

En un ensayo posterior, se incorporó glicerina a la resina de polieteramina en un 10 %, 20 % y 30 %. El control no incluyó glicerina en el OxyBloc. Estas formulaciones se aplicaron a una película base de múltiples capas de calibre 115 con varillas de Meyer n.º 2,5, 6, 9 y 18 para producir pesos de revestimiento progresivamente mayores para cada una

de las mezclas. Los resultados de este ensayo se exponen a continuación en la Tabla 2.

**TABLA 2**

<u>Composición de revestimiento</u>	<u>n.º de varilla de Meyer</u>	<u>O2TR (cm<sup>3</sup>/645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>/día 23 °C (73 °F), 0 % de HR)</u>	<u>Comentarios</u>
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	2,5	1,27	
	6	0,41	
	9	0,28	
	18	0,19	
90 % de Oxy/10 % de glicerina	2,5	1,24	
	6	0,36	
	9	0,04	
	18	0,11	
80 % de Oxy/20 % de glicerina	2,5	2,9	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
	6	1,7	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
	9	1,0	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
	18	1,0	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
70 % de Oxy/30 % de glicerina	2,5	6,9	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
	6	2,9	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
	9	2,2	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa
	18	1,3	superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa

5

Aunque no se documentaron los pesos de revestimiento específicos aplicados por las diversas varillas de Meyer, los resultados informados en la Tabla 2 muestran que se consiguió una mejora en las propiedades de barrera frente al oxígeno al añadir glicerina al OxyBloc<sup>®</sup> 670 C 1376 en un 10 por ciento en peso, consiguiéndose los resultados más drásticos en el producto al que se aplicaron los revestimientos de barrera frente al oxígeno con varillas de Meyer n.º 9 y n.º 18 (es decir, las capas de revestimiento más espesas).

10

También se debería observar que las mezclas que emplean un 20 % y un 30 % de glicerina en las mismas proporcionaron una superficie de revestimiento aceitosa y pegajosa, y por lo tanto se consideraron inaceptables. Sin embargo, en un ensayo posterior, no se produjo una superficie revestida aceitosa y pegajosa con un 20 % de adición, solo con un 30 % de adición. Aunque los Solicitantes no tienen una explicación definitiva de por qué el revestimiento fue aceitoso y pegajoso con un 20 % de adición en el ensayo informado en la Tabla 2, es posible que la cantidad real de glicerina añadida a la polieteramina estuviera en exceso de un 20 % en peso.

15

Basándose en los excelentes resultados conseguidos con la adición de un 10 % de glicerina a la resina de polieteramina, los Solicitantes investigaron el efecto de la adición de glicerina a la resina de polieteramina con porcentajes entre 0 y un 10 por ciento en peso. Específicamente, se añadió glicerina al OxyBloc<sup>®</sup> 670 C 376 a un 0, 2, 5 y 10 por ciento en peso, y a continuación se revistió sobre una película base orientada biaxialmente de calibre 115 con una varilla de Meyer n.º 10. De ese modo, se pretendió que el peso de revestimiento aplicado a la película base fuera básicamente igual para todas las muestras. Los resultados del ensayo se exponen a continuación en la Tabla 3.

20

25

TABLA 3

Composición de revestimiento	Peso del revestimiento lb/resma	% de turbidez	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 37,8 °C (100 °F), 90 % de HR)	O2TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 23 °C (73 °F), 0 % de HR)
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	2,8	3,1	0,24	0,27
98 % de Oxy/2 % de glicerina	2,7	3,1	0,24	0,24
95 % de Oxy/5 % de glicerina	2,3	3,1	0,28	0,24
90 % de Oxy/10 % de glicerina	3,2	3,2	0,28	0,135

- 5 Los resultados informados en la Tabla 3 confirman que la mejora en las propiedades de barrera frente al oxígeno mejora considerablemente con una adición de aproximadamente un 10 por ciento en peso de glicerina, en comparación con la adición de un 5 por ciento en peso. La turbidez del revestimiento de OxyBloc<sup>®</sup> no se vio afectada hasta aproximadamente un 10 % de glicerina. Sin embargo, hubo un ligero aumento en la tasa de transmisión de vapor de agua con la adición tanto de un 5 % de glicerina como de un 10 % de glicerina a la resina de polieteramina.
- 10 Además, la adhesión del revestimiento, sometida a ensayo con cintas adhesivas 3M Scotch n.º 610 y n.º 800, fue excelente sin que se produjera ningún levantamiento o retirada del revestimiento con hasta un 10 por ciento en peso de glicerina. Además, no hubo ninguna indicación de que la glicerina exudara a la superficie de la película; un fenómeno no deseado que se observó en el ensayo anterior con un 20 % de glicerina y un 30 % de glicerina añadida a la resina de polieteramina.
- 15 Las películas con las mismas composiciones de revestimiento identificadas en la Tabla 3 se metalizaron a continuación en una campana de vidrio y las películas metalizadas se evaluaron nuevamente para las propiedades de barrera y adhesión. Los resultados de esta última evaluación se exponen en la Tabla 4.

TABLA 4

Composición de revestimiento	Densidad óptica	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 37,8 °C (100 °F), 90 % de HR)	O2TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 23 °C (73 °F), 0 % de HR)
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	1,2	0,18	1,6
98 % de Oxy/2 % de glicerina	3,9	0,15	0,0064
95 % de Oxy/5 % de glicerina	4,0	0,28	0,0035
90 % de Oxy/10 % de glicerina	3,3	0,22	0,0031

- 25 Se debería observar que la técnica de metalización en campana de vidrio se usa para proteger manualmente muestras de láminas y no es un método óptimo para proporcionar una capa o revestimiento metálico uniforme sobre las películas (se emplea como una primera aproximación de la metalización de producción). Las películas metalizadas se decoloraron, lo que manifiesta una señal de una mala (insuficiente) presión de vacío durante la metalización. Además, las muestras metalizadas contenían un gran número de medio a grande de picaduras, que esencialmente son defectos en la capa metálica. Además, el "control" (la muestra que incluye un 100 % de OxyBloc) se metalizó únicamente hasta una densidad óptica de 1,2 la cual, en comparación con la densidad óptica de las demás muestras, disminuyó definitivamente el rendimiento de barrera frente al oxígeno para esa película particular. Esto era de esperar debido a que las propiedades de barrera son función del espesor o de la deposición metálica.

- 35 Se debería entender que el proceso de metalización se puede llevar a cabo con metales puros, tales como aluminio o con óxidos, tales como óxido de aluminio y óxido de silicón. Las composiciones específicas empleadas en los procesos de metalización no constituyen una limitación de los aspectos más amplios de la presente invención.

- 40 Sin embargo, a pesar de los defectos relacionados con el proceso de metalización en campana de vidrio, los resultados del ensayo mostraron que la adición de glicerina al OxyBloc<sup>®</sup> a niveles menores o iguales a un 10 por ciento en peso demostró una mejora drástica en las propiedades de barrera frente al oxígeno de la película metalizada. De hecho, parece que el nivel óptimo de adición de glicerina, para revestimientos metalizables de OxyBloc<sup>®</sup> bien podría ser inferior a un 10 por ciento en peso de la mezcla. Sin embargo, de acuerdo con los aspectos más amplios de la presente

invención, el límite superior del porcentaje de glicerina está dictado por la creación de una superficie aceitosa que resulta de la glicerina que exuda a través de la superficie de la película.

5 Se debería observar que los valores de la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) para cada una de las películas, incluyendo el control, fueron malos, y se cree que son el resultado de la mala metalización descrita anteriormente.

10 Se llevó a cabo un estudio posterior para determinar el efecto del espesor del revestimiento en las propiedades de barrera de transmisión del oxígeno de los revestimientos empleando tanto un 100 % de OxyBloc® como una mezcla de un 90 % de OxyBloc y un 10 % de glicerina. Los resultados de este ensayo se muestran a continuación en la Tabla 5.

**TABLA 5**

Composición de revestimiento	Peso del revestimiento lb/resma	% de turbidez	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 37,8 °C (100 °F), 90 % de HR)	O <sub>2</sub> TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 23 °C (73 °F), 0 % de HR)
100 % de OxyBloc®	0,9	3,0	0,27	0,79
100 % de OxyBloc®	2,0	3,1	0,26	0,39
100 % de OxyBloc®	3,1	3,0	0,26	0,35
100 % de OxyBloc®	5,9	3,1	0,24	0,13
90 % de Oxy/10 % de glicerina	1,0	3,1	0,21	0,46
90 % de Oxy/10 % de glicerina	2,0	3,1	0,21	0,19
90 % de Oxy/10 % de glicerina	3,2	3,1	0,24	0,15
90 % de Oxy/10 % de glicerina	6,1	3,0	0,24	0,06

15 Se debería observar que la adición de un 10 por ciento en peso de OxyBloc® 670 C 1376 demostró una reducción muy significativa y consistente en la tasa de transmisión de oxígeno en el intervalo completo de peso de revestimiento empleado en el ensayo. Además, la propiedad de barrera frente al agua no se vio perjudicada y, de hecho, pareció mejorar ligeramente con la adición de un 10 por ciento en peso de glicerina. La óptica de la película permaneció básicamente constante en el intervalo de peso de revestimiento y no se vio afectada por la adición de glicerina. Además, no hubo ninguna señal de superficie grasa o pegajosa en los revestimientos que contenían la glicerina. Además, la adhesión del revestimiento de las películas que contenían glicerina fue excelente en un 100 % con ambas cintas adhesivas 3M Scotch n.º 610 y n.º 800.

20 Los resultados informados en la Tabla 5 muestran claramente que el peso de revestimiento afecta a las propiedades de barrera frente al oxígeno, teniendo los revestimientos más espesos mejores propiedades. De ese modo, cuando se comparan los beneficios de la presente invención con el uso de la resina de polieteramina por sí misma es importante que la comparación se realice con muestras que empleen los mismos pesos de revestimiento. También es importante observar que la mejora en el rendimiento de barrera frente al oxígeno se obtiene por adición de un modificador tal como glicerina, el cual tiene un coste considerablemente inferior que el de OxyBloc® (OxyBloc® = 9 \$/lb seca y glicerina = ~1 \$/lb). De ese modo, la presente invención proporciona una reducción considerable en los costes de materias primas del revestimiento y también permite el uso de capas de revestimiento más delgadas y de coste inferior para conseguir el mismo nivel de rendimiento de barrera que el OxyBloc® sin modificar.

25 Las muestras sometidas a ensayo e informadas en la Tabla 5 se metalizaron a continuación en campana de vidrio sobre los revestimientos.

35 Los resultados del ensayo de las muestras metalizadas se exponen a continuación en la Tabla 6.

TABLA 6

Composición de revestimiento	Peso del revestimiento lb/resma	n.º de varilla de Meyer	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 37,8 °C (100 °F), 90 % de HR)	O2TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/día 23 °C (73 °F), 0 % de HR)	Densidad óptica
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	0,9	3	0,019	0,009	3,7
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	2,0	6	0,038	0,310	1,7
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	3,1	9	0,028	0,008	1,9
100 % de OxyBloc <sup>®</sup>	5,9	18	0,012	0,041	3,1
90 % de Oxy/10 % de glicerina	1,0	3	0,029	0,003	2,5
90 % de Oxy/10 % de glicerina	2,0	6	0,041	0,024	3,9
90 % de Oxy/10 % de glicerina	3,2	9	0,009	0,002	4,0
90 % de Oxy/10 % de glicerina	6,1	18	0,020	0,032	2,0

5 Por referencia a la Tabla 6, se debería observar que los resultados de barrera para la transmisión tanto del agua como del oxígeno fueron inconsistentes debido a la variabilidad del proceso de metalización en campana de vidrio como consecuencia del control limitado sobre la densidad óptica, la formación de picaduras y el nivel de vacío. A pesar de estas deficiencias en el ensayo, los resultados de la Tabla 6 establecieron que las propiedades de barrera con una capa metálica depositada mediante vapor (en este caso aluminio) parecen ser relativamente independientes del espesor de revestimiento de barrera. Además, la tasa de transmisión de vapor de agua permaneció esencialmente sin afectar o sin cambios con la adición de un 10 % de glicerina al OxyBloc. Sin embargo, la tasa de transmisión de oxígeno mejoró significativamente con la adición de un 10 % de glicerina al OxyBloc, en comparación con las muestras que estaban desprovistas de glicerina.

15 La anomalía de la tasa de transmisión de oxígeno relativamente alta para el revestimiento de un 100 % de OxyBloc con una varilla de Meyer n.º 6 se puede explicar por la presencia de picaduras muy grandes y una baja densidad óptica. Las propiedades de barrera frente al oxígeno para las películas restantes mejoraron de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 80 % con la adición de un 10 % de glicerina a la resina de polieteramina.

20 Los Solicitantes formularon a continuación composiciones de revestimiento que emplearon un 0, 2,5, 5, 10, 15 y 20 por ciento en peso de glicerina mezclada con resina de polieteramina. Estas formulaciones se aplicaron a continuación como revestimiento a una superficie de una película de polipropileno coextruido de tres capas entre los estiramientos de dirección de máquina y dirección transversal con un espesor de aproximadamente 38 µm (1,5 mil) (~25 µm (1 mil) de agua y 13 µm (0,5 mil) de sólidos) antes de un estiramiento 10x en la dirección transversal. Después del estiramiento transversal, el espesor del revestimiento fue aproximadamente 1,3-1,65 µm (0,05-0,065 mil), o 1-1,3 libras por resma.

25 En todos los casos la impregnación con los revestimientos que incluían glicerina fue mejor que con el aditivo que estaba desprovisto de glicerina. Además, no hubo ninguna sensación grasa o aceitosa con el nivel de un 20 por ciento en peso.

30 Se llevó a cabo otra serie de ensayos aplicándose el revestimiento inicial como una capa más delgada de modo que el espesor de la película después de un estiramiento 10x en la dirección transversal fuera de 0,3-0,5 libras por resma, en comparación con las muestras anteriores en las que el revestimiento después del estiramiento transversal fue de ~1-1,3 libras por resma. Estas composiciones de revestimiento fueron resina de polieteramina que incluía un 0 %, 5 %, 15 % y 25 % en peso de glicerina en la misma. En todos los casos, los revestimientos se impregnaron mucho mejor que el revestimiento de 1 libra por resma y no hubo ninguna sensación aceitosa o grasa en ninguna de las superficies de revestimiento.

40 Los Solicitantes investigaron a continuación la eficacia del sorbitol como un aditivo para aumentar las propiedades de barrera frente al oxígeno de la resina de polieteramina a través del método de disminución manual en un sustrato de 8,5 x 11 pulgadas de BOPP tratado a la llama. El sorbitol (dispersión en agua al 70 % en peso) contiene dos grupos hidroxilo terminales y cuatro grupos hidroxilo colgantes en cada uno de los cuatro átomos de carbono de la parte media de la cadena. Como se muestra a continuación en la Tabla 7, el sorbitol produjo una mejora significativa en las propiedades de barrera frente al oxígeno frente a la resina de polieteramina sin modificar y también fue superior al del glicerol con niveles de carga comparables. La modificación de la resina de polieteramina con sorbitol también produjo una buena WVTR aunque, sin embargo, la adhesión de cinta se vio comprometida con cargas superiores a un 20-30 %

en peso. Se debería observar que los números informados en la columna "% Adh" son los porcentajes del área superficial del revestimiento en la cual permanece el adhesivo después del ensayo. Se cree que se puede conseguir la adhesión del revestimiento con adiciones mayores de sorbitol en exceso de un 20 % en peso mediante el revestimiento sobre polipropileno maleado o una resina de capa de fijación similar.

5

**TABLA 7**

<u>% en peso de sorbitol</u>	<u>Peso del revestimiento lb/rm</u>	<u>% de turbidez</u>	<u>WVTR g/645.2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>)/día</u>	<u>O2TR cm<sup>3</sup>/645.2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>)/día</u>	<u>% Adh 610/800</u>
5	3,2	3,1	0,20	0,14	100/100
10	3,3	3,2	0,18	0,09	100/100
20	3,3	3,7	0,19	0,03	100/40
30	3,2	4,9	0,18	0,03	0/0
100 %	3,0	3,1	0,17	0,27	100/100
OxyBloc®(Control)					
10 % de glicerol	3,1	3,1	0,18	0,14	100/100

10

Los Solicitantes encontraron un resultado sorprendente cuando se combinaron glicerina y sorbitol como aditivos en la resina de polieteramina. Específicamente, los Solicitantes hicieron tres muestras de película (mediante un método de interestramiento); una con OxyBloc por sí mismo; una con un 20 % de glicerina de calidad comercial añadida al OxyBloc y una con un 15 % de glicerina y un 10 % de sorbitol, basado en el peso de la composición. Se debería observar que la glicerina de calidad comercial es menos de un 99 % pura y tiene un punto de ebullición de aproximadamente 171 °C, el cual es inferior al punto de ebullición de la glicerina de alta pureza utilizada en los ensayos previos.

15

Todas las muestras tenían un peso de revestimiento de aproximadamente 1-1,3 libras por resma. Estas muestras se sometieron a ensayo para propiedades de barrera frente a oxígeno con los resultados que se exponen a continuación en la Tabla 8:

20

**TABLA 8**

<u>Composición</u>	<u>O2TR (cm<sup>3</sup>/645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>)/día):</u>
OxyBloc (100 %)	1,0
OxyBloc (20 % de glicerina)	0,96
OxyBloc (15 % de glicerina y 10 % de sorbitol)	0,31

25

La combinación de glicerina y sorbitol, según se sometió a ensayo, proporcionó resultados muy superiores a la glicerina sola. Esto parece ser el resultado de la vaporización de la glicerina de calidad comercial, o vaporización instantánea en la sección de precalentamiento-estiramiento del horno de tensado, en el que la temperatura requerida para el secado y estiramiento es mayor que el punto de ebullición de 171 °C; es decir, en el intervalo de aproximadamente 176-182 °C. Sin embargo, el sorbitol tiene un punto de ebullición sustancialmente mayor, del orden de aproximadamente 296 °C, y por lo tanto no se vaporizó instantáneamente durante la operación de secado y estiramiento en el horno de tensado. De ese modo, es razonable creer que el producto al que se añadió tanto glicerina como sorbitol tenía solo esencialmente sorbitol presente en el producto orientado biaxialmente acabado, en el que el producto al que se añadió únicamente glicerina tenía esencialmente toda la glicerina retirada por vaporización del producto. Esto explica los resultados informados en la Tabla 8. Se debería observar que los resultados obtenidos con la combinación de glicerina/sorbitol con 1 libra por resma (es decir, calibre 5) fueron básicamente los mismos que existían en un producto comercial de película de BOPP revestido de la técnica anterior, AET UBP, que incluye una capa de barrera de copolímero de PVdC-acrilato cristalino aplicada con un espesor de calibre 10. En otras palabras, se necesitó el doble de espesor de PVdC para obtener las mismas propiedades de barrera frente al oxígeno que el OxyBloc® con la combinación de glicerina/sorbitol como aditivo.

30

35

Se añadieron glicerol, sorbitol (70 % de sorbitol/30 % de agua) y 1,3-propanodiol al OxyBloc 670 C 1376® en

40

combinaciones entre un 10 y un 30 % en peso de los sólidos totales y se revistieron sobre una película base de elevada barrera frente a agua de calibre 120 con una varilla de Meyer n.º 10. Los resultados de esta evaluación son dados a continuación en la Tabla 9. Se debería observar que el 1,3-propanodiol tiene una proporción de hidroxilo con respecto a carbono de 0,67, y está dentro de la categoría de compuestos orgánicos altamente hidroxilados utilizables en la presente invención.

**TABLA 9**

% en peso de 1,3-propanodiol	% en peso de sorbitol	% en peso de glicerol	Peso de revest. lb/rm	% de turbidez	WVTR g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d	O2TR cm <sup>3</sup> /64 5,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d	% Adh. 610/800	Sello pico (g/in) 121 °C (250 °F)
0	0	0	3,0	2,7	0,11	0,28	100/0	224
0	0	10	3,2	2,7	0,12	0,14	100/0	265
0	0	20	3,1	2,5	0,11	0,11	100/0	232
0	10	0	3,0	2,7	0,11	0,07	100/0	258
0	20	0	3,2	3,1	0,11	0,06	100/0	156
0	5	5	3,1	2,5	0,18	0,09	100/0	230
0	10	10	3,2	2,5	0,18	0,04	70/0	217
0	15	15	3,3	2,6	0,15	0,04	30/0	265
5	0	5	3,2	2,6	0,14	0,23	100/0	266
10	0	10	3,0	2,7	0,18	0,16	100/100	290
15	0	15	3,0	2,8	0,17	0,14	100/0	236
5	5	0	3,0	2,7	0,11	0,12	70/0	230
10	10	0	3,3	2,5	0,11	0,18	100/0	294
15	15	0	3,2	2,6	0,11	0,04	100/0	303

Los pesos de revestimiento y el % de turbidez fueron básicamente equivalentes para cada una de las combinaciones de revestimiento que promediaron 3,1 lb/resma (calibre ~15) y un 2,6 % de turbidez. La adhesión del revestimiento fue buena con la mayoría de las combinaciones de revestimiento sometidas a ensayo usando cinta adhesiva Scotch n.º 610 pero generalmente mala usando la cinta adhesiva Scotch n.º 800. Los malos resultados de adhesión se debieron con la mayor probabilidad al uso de una película base de superficie tratada con corona en lugar de superficie tratada a la llama. Sin embargo, el uso del tratamiento de corona aún se considera que está dentro del alcance de los aspectos más amplios de la presente invención.

Las combinaciones de revestimiento se sellaron térmicamente (revest./revest.) a 121 °C (250 °F) como otro medio de evaluación de la adhesión del revestimiento. Al contrario que el ensayo de cinta adhesiva Scotch n.º 800, el modo de fallo en todos los casos fue fallo de revestimiento cohesivo, que es una indicación de que la adhesión del revestimiento al sustrato es buena. La capacidad del revestimiento para el sellado térmico también es una indicación de que los modificadores no reticulan la resina de polieteramina amorfa.

Como se ha indicado anteriormente, la adición de sorbitol a OxyBloc mejora drásticamente el rendimiento de barrera frente al oxígeno de las películas, y desde el punto de vista de conseguir propiedades de barrera frente al oxígeno deseables, los Solicitantes consideran que es preferido sobre la adición de glicerol.

Sin embargo, se determinó que la adición de sorbitol a polieteramina tenía el efecto negativo de hacer la mezcla de revestimiento sensible a la humedad elevada; lo que da como resultado un aumento no deseado de la turbidez.

Como se mostrará más adelante, los Solicitantes han determinado que la adición de una pequeña cantidad de ácido bórico a la mezcla de OxyBloc y sorbitol mejora significativamente la resistencia del artículo revestido a la humedad sin tener un efecto adverso significativo en el rendimiento de barrera frente al oxígeno. De ese modo, incluso en condiciones de humedad elevada, se considera que el sorbitol es un aditivo preferido con respecto al glicerol.

La siguiente Tabla 10 muestra los resultados que establecen el beneficio de añadir ácido bórico a una mezcla de revestimiento de OxyBloc y sorbitol cuando el revestimiento se expone a condiciones de humedad elevada.

**TABLA 10**

Denom.	Total (calibre)	Peso del revestimiento (lb/resma)	(% en peso) OxyBloc	(% en peso) sorbitol	(% en peso) ácido bórico	Turbidez (%)		WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d, 37,8 °C (100 °F) 90 % de HR)	O2TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d) 23 °C (73 °F)/0 % de HR)
						Inicial	Envejecimiento en humedad <sup>o</sup>		
475-2	70	0,26	100	0	0	2,8	2,7	0,41	1,8
475-3	72	0,35	90	10	0	2,4	2,5	0,33	0,5
475-4	68	0,44	85	15	0	2,2	5,3	0,40	0,3
475-5	72	0,44	80	20	0	2,1	6,7	0,40	0,2
475-7	70	0,32	78	20	2,0	2,8	2,7	0,33	0,5

<sup>o</sup> Almacenado durante ~ 3 meses a ~ 24 °C (75 °F) y > 50 % de H.R.

- 5 Como se puede observar a partir de los datos anteriores, la sensibilidad a las condiciones húmedas para la mezcla de OxyBloc/sorbitol comienza entre 10 - 15 % en peso de adición de sorbitol. Sin embargo, el reemplazo de un 2 % del OxyBloc con un 2 % de ácido bórico en una mezcla de OxyBloc/sorbitol de un 80/20 % en peso mejora drásticamente la resistencia a la humedad, igual al revestimiento de OxyBloc sin la adición de sorbitol, mientras que mantiene una mejora significativa en el rendimiento de barrera frente al oxígeno de la composición.
- 10 Los Solicitantes investigaron a continuación el efecto de aumentar los niveles de ácido bórico en una mezcla de revestimiento de ~80 % de OxyBloc/20 % de sorbitol. Estos revestimientos se aplicaron con una varilla de Meyer n.º 10 sobre una película base de polipropileno orientada biaxialmente de calibre 115 y se secaron al horno. El espesor del revestimiento fue de calibre ~13,0.
- 15 Los resultados de esta investigación se informan a continuación en la Tabla 11.

**TABLA 11**

Denom.	Total (calibre)	Peso del revestimiento (lb/resma)	(% en peso) OxyBloc	(% en peso) sorbitol	(% en peso) ácido bórico	Turbidez (%)	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d, 37,8 °C (100 °F) 90 % de HR)	O2TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d) 23 °C (73 °F)/0 % de HR)
002	128	2,61	79,5	20,0	0,5	5,2	0,30	0,074
003	129	2,70	79,0	20,0	1,0	3,8	0,28	0,039
004	128	2,61	78,0	20,0	2,0	a 4,1	0,27	0,026
005	n/a	n/a	77,0	20,0	3,0	[Revestimiento gelificado: demasiado espeso para disminuir]		

- 20 Como se ha indicado anteriormente, la adición de ácido bórico en un 3,0 % en peso hizo que la mezcla de revestimiento se espesara (gel) hasta el punto de que no se pudo aplicar a la película base. Basándose en los resultados informados anteriormente, parece que el límite superior de la adición de ácido bórico está en algún lugar por debajo de un 3 %. La adición de solo un 0,5 % en peso de ácido bórico a la mezcla de OxyBloc/sorbitol mejoró considerablemente (disminuyó) el valor de turbidez. Los niveles de ácido bórico de un 1,0 y un 2,0 % en peso mostraron una mejora adicional en la óptica y el rendimiento de barrera frente al oxígeno en ~50 %, mientras que al mismo tiempo mejoraron la propiedad de barrera frente al vapor de agua del revestimiento (~13 %).
- 25 Los Solicitantes investigaron a continuación el efecto de la cantidad de sorbitol en la sensibilidad a la humedad de la mezcla de OxyBloc/sorbitol. Como se ha indicado anteriormente, el sorbitol es sustancialmente menos caro que el OxyBloc. Por lo tanto, existe una ventaja económica significativa en poder aumentar la cantidad de sorbitol en la mezcla hasta un nivel tan elevado como sea posible, mientras que se proporciona la correspondiente reducción de la cantidad de OxyBloc en la mezcla.
- 30 Como se puede observar en la Tabla 10, véase anteriormente, se determinó que el nivel óptimo de sorbitol en OxyBloc, basado en la barrera frente al oxígeno, en el momento de este ensayo era - 20 % en peso. A ese nivel, la mezcla de revestimiento se volvió susceptible a la turbidez con la exposición a la humedad (véase la Tabla 10). Sin embargo, como se puede observar en las Tablas 10 y 11, véase anteriormente, se ha descubierto que la adición de 0,5 a < 3,0 % en
- 35

peso de ácido bórico a esta proporción de mezcla reduce considerablemente la sensibilidad a la humedad. Como se ha indicado anteriormente, dado que el sorbitol es mucho menos caro que el OxyBloc, es deseable incorporar tanto sorbitol como sea posible a la mezcla para reducir el coste total del revestimiento.

5 Como resultado de un ensayo posterior, que se discute en lo sucesivo en el presente documento, parece que el porcentaje en peso de sorbitol utilizable en las composiciones de la presente invención puede ser tan alto como un 40 %, o mayor.

10 Basándose en la ventaja de aumentar la cantidad de sorbitol en la mezcla, los Solicitantes investigaron mezclas de revestimiento de OxyBloc y un 1,0 % en peso de ácido bórico con sorbitol que varió de un 20 a un 40 % en peso. Dado que el sorbitol no es un ingrediente formador de película, se cree que niveles significativamente mayores de un 40 % en peso podrían ser pegajosos y, por lo tanto, no útiles en esta investigación. Estos revestimientos se aplicaron a la misma película base de polipropileno orientada biaxialmente de calibre 115 como en los ensayos descritos anteriormente, usando una varilla de Meyer n.º 9 y se secaron al horno. Los resultados de esta investigación se informan en la Tabla 12.

**TABLA 12**

Denom.	Total (calibre)	Peso del revestimiento (lb/resma)	(% en peso) OxyBloc	(% en peso) sorbitol	(% en peso) ácido bórico	Turbidez (%)	WVTR (g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d, 37,8 °C (100 °F) 90 % de HR)	O2TR (cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d) 23 °C (73 °F)/0 % de HR)
001	130	15	80,0	20,0	0,0	7,9	0,27	0,041
002	128	13	79,0	20,0	1,0	4,4	0,27	0,056
003	131	16	74,0	25,0	1,0	19,8	0,27	0,116
004	127	12	69,0	30,0	1,0	5,0	0,28	0,264
005	131	16	64,0	35,0	1,0	27,0	0,28	1,05
006	127	12	59,0	40,0	1,0	20,0	0,30	0,160

20 Como puede verse a partir de los resultados informados en la Tabla anterior, se observó una variabilidad significativa en la óptica y las propiedades de barrera frente al oxígeno cuando la proporción de sorbitol con respecto al ácido bórico aumentó y la cantidad de OxyBloc disminuyó por debajo de un 79 % en peso.

25 Se debería observar que el método de disminución de laboratorio usado en la formación de películas empleado en el ensayo informado en la Tabla 12 expuso el revestimiento a un nivel considerablemente inferior de calor en comparación con el proceso de secado/orientación cuando los revestimientos se aplican en línea en una línea de producción piloto o comercial. Se propone la teoría de que la mayor exposición térmica en el proceso de revestimiento en línea ayuda al efecto "quelante" inmediato del ácido bórico con el sorbitol.

30 Las mismas películas empleadas en los ensayos informados en la Tabla 12 se expusieron a continuación a humedad durante 24 horas a 27 °C (80 °F)/80 % de HR y se sometieron a ensayo nuevamente para el porcentaje de turbidez. Estas películas se expusieron a continuación a envejecimiento térmico durante 2 días a 70 °C y a continuación de nuevo a humedad durante 24 horas. Los resultados visibles de esta exposición cíclica a humedad y calor se informan en la Tabla 13.

**TABLA 13**

Denom.	Inicial	Envejecimiento en humedad	en Envejecimiento térmico	Envejecimiento en humedad
		24 horas/ 27 °C (80 °F)/80 % de HR	48 h/ 70 °C	24 horas/ 27 °C (80 °F)/80 % de HR
001	7,9	6,6	6,9	8,2
002	4,4	4,6	4,2	4,4
003	19,8	11,9	3,5	3,7
004	5,0	3,7	14,8	5,0
005	27,0	11,8	25,6	4,8
006	20,0	4,9	24,6	3,3

Como se puede observar en la Tabla anterior, excepto para la muestra 002, la primera exposición a la humedad produjo sorprendentemente una mejora (reducción) en el % de turbidez, que en algunos casos fue sustancial. Los Solicitantes creen que la razón de que no se observara la misma mejora para la muestra 002 es a causa de que la turbidez inicial fue baja en el primer lugar. Sin embargo, la segunda exposición a calor (la primera fue el secado en horno original) dio como resultado un aumento sorprendente en el % de turbidez para los revestimientos con una proporción de sorbitol/ácido bórico de 30/1 o superior (es decir, las muestras 004 - 006) con respecto al % de turbidez después de la primera exposición a la humedad. El revestimiento con una proporción de sorbitol/ácido bórico de 20/1 se mantuvo ópticamente estable con respecto al control y con respecto a la muestra después de la primera exposición a la humedad. Una segunda exposición a la humedad, de nuevo una vez, produjo una reducción considerable en el % de turbidez de las proporciones de sorbitol/ácido bórico de 30/1 o superiores (es decir, las muestras 004, 005 y 006) con respecto a las películas después de la segunda exposición al calor, mientras que los revestimientos con una proporción de sorbitol/ácido bórico de 20/1 y 25/1 (es decir, las muestras 002 y 003) se mantuvieron relativamente sin cambios como hizo el control (es decir, la muestra 001).

Los resultados informados en la Tabla 13 son claramente erráticos y sugieren que los efectos del calor y la humedad en los revestimientos aplicados en laboratorio con niveles en aumento de sorbitol no están bien definidos. El único revestimiento verdaderamente estable pareció ser la mezcla de un 79 % de OxyBloc/20 % de sorbitol/1,0 % de ácido bórico.

En un esfuerzo por determinar si se podrían emplear porcentajes incluso mayores de sorbitol en la mezcla, los Solicitantes investigaron la viabilidad de mezclas que incluían 60/40 % de OxyBloc/sorbitol con niveles de ácido bórico que variaron entre 1-3 % en peso (el porcentaje de ácido bórico que reemplaza al OxyBloc para mantener el porcentaje en peso de sorbitol en un 40 %) en un intento de encerrar (o quelar) el revestimiento para prevenir la sensibilidad a la humedad. Estos revestimientos se aplicaron a la misma película base orientada biaxialmente de calibre 115 que se empleó en el ensayo anterior, con una varilla de Meyer n.º 8. Los revestimientos 001 a 003 se sometieron a ensayo después de envejecimiento en condiciones ambientales. Los revestimientos 005 a 007 se sometieron a ensayo después de envejecimiento en humedad durante 24 horas a 27 °C (80 °F)/80 % de HR.

Los resultados de este estudio se informan en la Tabla 14.

**TABLA 14**

Denom.	(% peso) OxyBloc	en (% peso) sorbitol	(% en peso) ácido bórico	en Turbidez (%)	WVTR	O2TR
					(g/645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d,37,8 °C (100 °F) 90 % de HR)	(cm <sup>3</sup> /645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> )/d 23 °C (73 °F)/0 % de HR)
001	60,0	40,0	0,0	20,0	0,29	2,7
002	59,0	40,0	1,0	18,4	0,29	0,042
003	58,0	40,0	2,0	10,6	0,27	0,012
004	57,0	40,0	3,0	[revestimiento demasiado espeso para revestir/gelificado]		
005	60,0	40,0	0,0	39,8	0,25	1,04
006	59,0	40,0	1,0	3,4	0,27	2,03
007	58,0	40,0	2,0	3,0	0,25	0,0087
008	57,0	40,0	3,0	[revestimiento demasiado espeso para revestir/gelificado]		

Cada revestimiento envejecido en condiciones ambientales mostró una turbidez muy elevada. Sin embargo, la adición de un 2,0 % en peso redujo la turbidez en ~50 % frente al control sin ácido bórico. La WVTR se redujo ligeramente con un 2,0 % en peso de ácido bórico aunque, sin embargo, la barrera frente a oxígeno mejoró considerablemente con la adición de ácido bórico tanto en un 1 como en un 2 % en peso.

El % de turbidez del revestimiento de control expuesto a la humedad aumentó significativamente con respecto al control que se mantuvo en condiciones ambientales. Sin embargo, las propiedades de barrera tanto frente al vapor de agua como frente al oxígeno mejoraron. El % de turbidez de los revestimientos con un 1,0 y un 2,0 % en peso de ácido bórico mejoraron drásticamente con la exposición a la humedad con respecto al control sin ácido bórico. El revestimiento de ácido bórico de un 2,0 % en peso (sorbitol/ácido bórico 20/1) demostró el mayor nivel de barrera frente a oxígeno. Los resultados informados en la Tabla 14 apoyan la creencia de los Solicitantes de que se pueden mezclar composiciones que incluyen un 40 % en peso de sorbitol, y posiblemente incluso más, con polieteramina y ácido bórico para conseguir excelentes propiedades tanto de barrera frente al oxígeno como de claridad.

De acuerdo con los aspectos más amplios de la presente invención, los revestimientos o las capas resinosas, aplicados mediante cualquiera de los métodos conocidos, se pueden emplear en una variedad de artículos en los que se desean propiedades mejoradas de barrera frente al gas (por ejemplo, oxígeno). En una realización preferida de la presente invención, el revestimiento se aplica a una película plástica coextruida de múltiples capas. La composición de película específica que emplea los revestimientos de la presente invención no constituye una limitación de los aspectos más amplios de la invención. Es decir, las películas que incluyen los revestimientos de la presente invención pueden ser de una variedad de diferentes estructuras de polímero. Sin embargo, en las construcciones preferidas, las películas son estructuras de múltiples capas orientadas biaxialmente; preferentemente formadas a partir de polipropileno.

"Polipropileno", tal como se utiliza en la presente solicitud, incluye homopolímeros de polipropileno y heteropolímeros de propileno. La expresión "heteropolímeros de propileno" incluye polímeros de propileno con al menos una alfa-olefina distinta, preferiblemente copolímeros  $C_2C_3$  con menos de un 10 % en peso de  $C_2$ , o copolímeros  $C_3C_4$  con menos de un 30 % de  $C_4$ . La expresión "homopolímero de polipropileno" pretende incluir no solo homopolímeros puros sino también copolímeros de propileno en los que la cantidad de etileno no afecta adversamente a la cristalinidad, es decir, copolímeros en los que el porcentaje en peso de etileno es menos de un 2 % y más preferiblemente menos de un 1 %. Estos últimos copolímeros a menudo se denominan copolímeros minialeatorios de propileno.

Una película representativa a modo de ejemplo, pero no limitativo, de la presente invención incluye una capa de núcleo interior que tiene un espesor en exceso de calibre 30 y más preferiblemente en el intervalo de calibre 30 a 150. Esta capa de núcleo se puede hacer de una variedad de composiciones diferentes; y lo más preferiblemente está formada por un homopolímero isotáctico de polipropileno o una mezcla de al menos un 70 por ciento en peso de homopolímero de polipropileno de elevada cristalinidad (HCPP) y no más de un 30 % en peso de una resina de hidrocarburo de bajo peso molecular (denominada generalmente "resina dura"). Alternativamente, el núcleo puede incluir una mezcla de homopolímero isotáctico de polipropileno, un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS) y un agente blanqueador, tal como dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Los expertos en la materia conocen bien los polipropilenos de elevada resistencia a la fusión; desvelándose una formulación representativa en Masuda, *et al.*, documento de Solicitud Publicada de Estados Unidos 2004/0053064, cuya materia se incorpora aquí por referencia.

Alternativamente, el núcleo puede incluir un homopolímero de polipropileno cavitado, en el que los agentes cavitantes se pueden seleccionar entre cualquiera de los agentes de iniciación de huecos inorgánicos/orgánicos bien conocidos, así como polipropileno beta-nucleado. Se debería entender que el agente o agentes de iniciación de huecos que se emplean en el núcleo forman películas opacas de acuerdo con la presente invención.

Aunque la exposición anterior incluye varias formulaciones diferentes utilizables en la capa de núcleo, no se considera que estas formulaciones sean limitaciones de los aspectos más amplios de la presente invención.

Se coextruye una capa de fijación promotora de la adhesión con la capa de núcleo con un espesor preferiblemente de aproximadamente calibre 1 a 10. Algunas capas de fijación representativas son polipropileno injertado con anhídrido maleico o copolímeros de etileno-propileno injertados con anhídrido maleico.

Se coextruye una capa de unión de poliolefina o una capa sellable térmicamente con la capa de núcleo en la cara de la capa de núcleo opuesta a la capa de fijación. Más preferiblemente, esta capa de unión o capa sellable térmicamente tiene un espesor de calibre 1 a 10; conociéndose bien tales capas de unión y sellable térmicamente por los expertos en la materia.

La estructura coextruida descrita anteriormente se puede formar en un proceso de tensado convencional, y más preferiblemente está orientada biaxialmente tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal a la máquina. Los revestimientos de barrera frente al oxígeno de la presente invención, por ejemplo, una mezcla de resina de polieteramina y glicerina y/o sorbitol, se aplican directamente a la capa de fijación, después de la formación completa de la estructura coextruida orientada biaxialmente o entre las operaciones de estiramiento en dirección de máquina y dirección transversal a la máquina en el equipo de tensado. El uso de tal capa de fijación puede no ser necesario si la película base se trata con corona en atmósfera de  $N_2$  y o  $N_2:CO_2$ , tal como se conoce en la técnica. En este último caso, la capa de unión podría ser cualquier poliolefina estándar, es decir, homopolímero de PP.

Se debería observar que cuando se aplica glicerina a un proceso de interestiramiento entre las operaciones de estiramiento en la dirección de la máquina y en la dirección transversal a la máquina, existe el problema potencial de la vaporización, o la vaporización instantánea del producto cuando se utiliza glicerina de calidad comercial que tiene un punto de ebullición inferior a la temperatura requerida para mantenerse en el horno de tensado.

En las estructuras en las que la capa de barrera frente al oxígeno no requiere incluir ninguna capa o revestimiento adicional, tal como una capa metalizada, generalmente no existe ninguna necesidad de ningún tratamiento de la superficie expuesta del material de barrera frente a oxígeno. Por otra parte, si la película se va a metalizar mediante una operación de metalización convencional que emplea metales u óxidos metálicos, entonces el revestimiento de barrera frente al oxígeno se trata preferiblemente de forma oxidativa, por ejemplo, corona, llama, plasma, etc.

Cuando la capa de poliolefina coextruida en la cara opuesta de la capa de núcleo es una capa de unión, y por lo tanto

destinada a recibir un adhesivo sobre la misma, la capa se tratará generalmente de forma oxidativa, tal como mediante tratamiento de llama, corona, o plasma. Cuando la capa de poliolefina coextruida es una capa sellable térmicamente generalmente no se requiere ningún tratamiento oxidativo.

5 Se debería observar que el polipropileno empleado en la presente invención puede ser, por ejemplo, un homopolímero de polipropileno, un copolímero de propileno, o una mezcla de homopolímeros y copolímeros. Además, la película coextruida también puede incluir el material reivindicado.

10 La estructura coextruida, es decir, la película base, puede incluir una variedad de aditivos que conocen bien los expertos en la materia. Por ejemplo, la película puede incluir agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, pigmentos, etc.

15 Un agente antibloqueo puede ser un agente basado en sílice, un agente basado en silicona, o una mezcla de un agente basado en sílice y un agente basado en silicona. Generalmente, el agente antibloqueo puede estar presente en una variedad de porcentajes en peso y, preferiblemente, si se incluye en la película, está presente en una cantidad de hasta un 1 % en peso de la película y, más preferiblemente, hasta un 0,5 % en peso de la película.

20 Se debería entender que las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden emplear en una variedad de artículos en los cuales se desean o se requieren propiedades mejoradas de barrera frente al gas (por ejemplo, oxígeno). Además, estas composiciones se pueden emplear por sí mismas o en combinación con una capa metalizada (u otros tratamientos posteriores tales como óxidos metálicos, etc.), dependiendo de los requerimientos del producto que se va a fabricar.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de elevada barrera frente a un gas utilizable como revestimiento o capa sobre un artículo, incluyendo dicha composición una mezcla de resina de polieteramina y al menos un aditivo que es un compuesto orgánico altamente hidroxilado que incluye una proporción de hidroxilo con respecto a carbono de 0,5 o mayor y que está presente en un porcentaje en peso de dicha composición para aumentar las propiedades de barrera frente al gas de la resina de polieteramina en al menos un 20 por ciento en comparación con las propiedades de barrera frente al gas de aproximadamente el mismo peso de la resina de polieteramina pero sin el aditivo y estando dicho porcentaje en peso en el intervalo de 0,5 a al menos 40.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1 que es una composición de barrera frente al oxígeno.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un aditivo es glicerina.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un aditivo es sorbitol.
5. La composición de la reivindicación 1, que incluye dos aditivos de compuesto orgánico altamente hidroxilado, teniendo cada uno una proporción de hidroxilo con respecto carbono de 0,5 o mayor.
- 20 6. La composición de la reivindicación 1, que incluye más de un 70 % en peso de la resina de polieteramina y de un 0,5 % a menos de un 30 % de dicho al menos un aditivo.
7. La composición de la reivindicación 1, que incluye además de un 0,5 % a menos de un 3 % de ácido bórico en la misma.
- 25 8. La composición de la reivindicación 5, que incluye además de un 0,5 % a menos de un 3 % de ácido bórico en la misma.
- 30 9. Un artículo que incluye una capa de barrera elevada frente a un gas que comprende una mezcla de resina de polieteramina y al menos un aditivo que es un compuesto orgánico altamente hidroxilado que incluye una proporción de hidroxilo con respecto a carbono de 0,5 o mayor y que está presente en un porcentaje en peso de dicha composición para aumentar las propiedades de barrera frente al gas de la resina de polieteramina en al menos un 20 por ciento en comparación con las propiedades de barrera frente al gas de aproximadamente el mismo peso de resina de polieteramina pero sin el aditivo y estando dicho porcentaje en peso en el intervalo de 0,5 a al menos 40.
- 35 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicha capa de barrera frente al gas es una capa de barrera frente al oxígeno.
- 40 11. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicho al menos un aditivo incluye sorbitol.
12. El artículo de la reivindicación 9, que incluye además ácido bórico en un porcentaje en peso de 0,5 a menos de 3 basado en el peso de la capa de barrera del artículo.
- 45 13. El artículo de la reivindicación 9 en la forma de una película de embalaje.
14. El artículo de la reivindicación 9, que incluye una capa metalizada sobre dicha capa de barrera.
- 50 15. El artículo de la reivindicación 9, que incluye una estructura coextruida de múltiples capas, incluyendo dicha estructura coextruida una capa de núcleo de polipropileno.
16. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicha capa de elevada barrera frente al gas se aplica a una capa de fijación del artículo.
- 55 17. La composición de la reivindicación 1 o el artículo de la reivindicación 9, en el que al menos un aditivo es glicerina que está presente en el intervalo de más de un 5 % a menos de un 30 % en peso, basado en el peso de la composición.
- 60 18. La composición de la reivindicación 1 o el artículo de la reivindicación 9, en el que dicho al menos un aditivo es sorbitol que está presente en el intervalo de más de un 5 % a al menos un 40 %.

**DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN**

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPO no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

**Documentos de patente indicados en la descripción**

- US 4647648 A, Silvis [0002]
- US 5275853 A, Silvis [0002] [0029]
- US 5834078 A, Cavit [0002] [0029]
- US 6589621 A, Beckerdite [0002]
- US 7163727 A, Su [0002]
- US 5008137 A, Nugent [0002]
- US 5489455 A, Nugent [0002]
- US 5573819 A, Nugent [0002]
- US 6982199 A, Shi [0002]
- US 20060233988 A [0002]
- US 20050186414 A, Su [0002]
- US 6589621 B, Beckerdite [0029]
- US 20040053064 A [0096]