

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 776**

51 Int. Cl.:

C08J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2013 PCT/EP2013/060843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182444**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2013 E 13725162 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2859035**

54 Título: **Uso de soluciones acuosas de polianión-polietilenimina para producir películas poliméricas con propiedades de barrera contra el oxígeno**

30 Prioridad:

06.06.2012 US 201261656035 P
06.06.2012 EP 12171025

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

PIETSCH, INES;
WEISS, AXEL;
PREISHUBER-PFLÜGL, PETER;
BIPPUS, PATRICK y
HÜNERFAUTH, KLAUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 594 776 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

Uso de soluciones acuosas de polianión-polietilenimina para producir películas poliméricas con propiedades de barrera contra el oxígeno

5 La invención se refiere al uso de una solución acuosa que comprende al menos un polianión polimérico y al menos una polietilenimina de alto peso molecular para proporcionar propiedades de barrera frente al oxígeno a una película de polímero.

10 Cuando se envasan productos que son susceptibles a la oxidación o que son sensibles al oxígeno, es importante que los materiales de envasado utilizados tengan propiedades de barrera frente al oxígeno, es decir, que tengan una transmisión mínima de oxígeno o una permeabilidad mínima al oxígeno. Las películas poliméricas utilizadas como materiales de envasado y hechas de, por ejemplo, poliolefinas, tales como polietileno, o de polipropileno orientado, o de poliésteres, por ejemplo, polietilentereftalato, en general, tienen una permeabilidad al oxígeno relativamente alta cuando se utilizan en forma no revestida. Por lo tanto, se han propuesto varias medidas para incrementar las propiedades de barrera frente al oxígeno de estos materiales de envasado.

15 El documento WO 07/002322 describe películas poliméricas revestidas con propiedades de barrera frente al oxígeno. La composición de revestimiento es una solución de un copolímero de ácido maleico/ácido acrílico y de un copolímero de alcohol vinílico/vinilamina. Después del procedimiento de revestimiento, los dos copolímeros de la composición de revestimiento se reticulán en la película polimérica.

20 El documento WO 98/31719 describe composiciones de revestimiento para los revestimientos de barrera. Las composiciones comprenden un monómero de ácido etilénicamente insaturado y una poliamina, que comprenden un agente de reticulación incorporado. Después de que el procedimiento de revestimiento, la reticulación se lleva a cabo a través del inicio de una reacción de polimerización inducida por radicales libres.

El documento WO 2008/042748 describe el uso de ciertos hidrogeles de polielectrolitos para la liberación controlada de agentes bioactivos.

25 El documento WO 2011/023587 describe el uso de complejos de polielectrolitos específicos para proporcionar una barrera frente al oxígeno a los materiales de envasado hechos de películas poliméricas. La película polimérica se reviste con una dispersión acuosa que comprende un complejo de polielectrolitos dispersos previamente producidos por polimerización en emulsión de agua en agua, o la película polimérica se reviste con una composición que comprende un complejo de polielectrolitos producido a partir de polímero aniónico y de tensioactivo catiónico, o la película polimérica se reviste con al menos tres capas alternas, en las que, respectivamente, una de las dos capas adyacentes comprende un componente de polielectrolito aniónico y el otro de dos capas adyacentes comprende un componente de polielectrolito catiónico, y complejos de polielectrolitos se forman en las interfaces adyacentes opuestas de las capas alternas. Las películas de envasado conocidas hasta ahora con propiedades de barrera frente al oxígeno aún no son del todo satisfactorias, especialmente cuando se utilizan en alta atmósfera de humedad alta. Por ejemplo, el revestimiento de barrera descrito en el documento WO 2011/023587 necesita un sistema adicional de protección contra la humedad para la protección de la barrera frente a la humedad.

Era un objeto de la presente invención proporcionar composiciones y procedimientos adicionales que permitan la producción de películas poliméricas con buenas propiedades de barrera frente al oxígeno, en particular, buenas propiedades de barrera frente a al oxígeno en ambientes de alta humedad sin la necesidad de revestimientos protectores adicionales.

40 La invención proporciona el uso de una solución acuosa que comprende al menos un polianión y al menos una polietilenimina para proporcionar propiedades de barrera frente al oxígeno a una película polimérica, en el que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base seleccionada del grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización;

45 y en las dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

50 La invención también proporciona una película polimérica revestida que comprende un revestimiento de barrera frente al oxígeno obtenible mediante el uso de acuerdo con la invención como se describe en el presente documento, en el que al menos un lado de la película polimérica se ha revestido con una solución acuosa que comprende al menos un polianión y al menos una polietilenimina,

55 en la que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base monovalente y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización;

y en la que dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol. El peso molecular puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel o dispersión de la luz.

El revestimiento producido de acuerdo con la invención usando la solución acuosa de polímeros tiene propiedades de barrera frente al oxígeno. Las propiedades de barrera se pueden medir mediante el ensayo de permeabilidad descrito en los ejemplos. El término propiedad de barrera frente al oxígeno significa que la tasa de transmisión de oxígeno (TTO) se ha reducido en comparación con un sustrato sin revestir. La tasa de transmisión de oxígeno de las

películas poliméricas revestidas de acuerdo con la invención es, preferentemente, menos del 20%, en particular menos del 10%, o menos del 5%, por ejemplo del 1 al 3 %, del valor de la película polimérica no revestida medida a 23 °C y 0 % de humedad relativa; y, preferentemente, menos del 30 % o menos del 20% o menos del 10% medido a 23 °C y 85 % de humedad relativa.

5 La solución acuosa de los polímeros contiene, preferentemente, de 10 a 90 % en peso, más preferentemente de 20 a 80 % en peso del polianión, en referencia al contenido de sólidos.

La solución acuosa de los polímeros contiene, preferentemente, de 10 a 90 % en peso, más preferentemente de 20 a 80 % en peso de la polietilenimina, en referencia al contenido de sólidos.

10 La relación en peso entre el polianión (calculada sin agente neutralizante) y la polietilenimina es, preferentemente, de 10:1 a 10:9, más preferentemente de 10:2 a 10:5 o de 10:3 a 10:4.

La concentración de la suma de polianión y polietilenimina en la solución acuosa es, preferentemente, al menos 1 % en peso, en particular al menos 5 % en peso y hasta 50 % en peso o de hasta 60 % en peso, por ejemplo de 1 a 50 % en peso o de 5 a 40 % en peso.

15 La cantidad de polietilenimina usada para producir la solución acuosa se selecciona, preferentemente, de tal manera que, por mol de los grupos amino de la polietilenimina, la cantidad de grupos aniónicos de al menos un polímero aniónico es, por ejemplo, hasta 400 % en moles o hasta 250 % en moles, preferentemente de 150 a 380 % en moles o 180 a 250 % en moles.

20 El polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados, también denominado polímero aniónico. Los polímeros aniónicos son polímeros que tienen grupos aniónicos o ácidos, en particular polímeros orgánicos que tienen grupos carboxilato, fosfato o sulfato o los grupos ácidos correspondientes. La expresión "polímero aniónico" también comprende los polímeros correspondientes con grupos ácidos, siempre y cuando estén al menos parcialmente neutralizados por bases monovalentes cuando se utilizan en la solución acuosa de acuerdo con la invención.

25 Los ejemplos de polímeros aniónicos adecuados son los formados por polimerización por radicales libres de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados capaces de polimerizar por radicales libres. El término "monómero aniónico" comprende monómeros con al menos un grupo aniónico o ácido, en los que el grupo ácido puede estar neutralizado por una base. El grupo de polímeros aniónicos también comprende copolímeros hechos de al menos un monómero aniónico y de uno o más de un monómero copolimerizable no iónico no ácido diferente. El polianión también puede sintetizarse mediante polimerización de uno o más monómeros no iónicos, tales como derivados de ácidos, como, por ejemplo, ésteres de ácidos etilénicamente insaturados, seguido de una hidrólisis para obtener un polímero aniónico. Los monómeros no iónicos adecuados pueden ser acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo (por ejemplo, acrilato de terc-butilo, acrilato de etilo, etc.) o anhídridos de ácidos etilénicamente insaturados tales como anhídrido maleico.

35 Los ejemplos de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados que se pueden utilizar son ácidos carboxílicos de C₃ a C₁₀ o de C₃ a C₅ monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido itacónico, y sales de estos ácidos tales como las sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, o sales de amonio de estos ácidos. Entre los monómeros aniónicos preferentemente usados se encuentran ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Se da particular preferencia a soluciones acuosas de polímeros a base de ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden polimerizarse solos para dar homopolímeros o, de lo contrario, se pueden polimerizar en una mezcla entre sí, para dar copolímeros. Los ejemplos de estos son los homopolímeros de ácido acrílico, homopolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, y copolímeros de ácido metacrílico y ácido maleico. Preferiblemente, el polianión se selecciona de polímeros que se pueden producir a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos de C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, y sales de estos ácidos, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico. Lo más preferentemente, el polianión es un ácido poliacrílico o un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico.

50 Sin embargo, los monómeros aniónicos también se pueden polimerizar en presencia de al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Estos monómeros pueden ser no iónicos o pueden portar una carga catiónica. Los ejemplos de comonómeros no iónicos son acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamidas de C₁ a C₃, N-vinilformamida, ésteres acrílicos de alcoholes monohídricos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, en particular, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo y acrilato de n-butilo, ésteres metacrílicos de alcoholes monohídricos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, y también acetato de vinilo y propionato de vinilo.

55 Los monómeros catiónicos adecuados que se pueden copolimerizar con los monómeros aniónicos son acrilatos de dialquilaminoetilo, metacrilatos dialquilaminoetilo, acrilatos de dialquilaminopropilo, metacrilatos dialquilaminopropilo, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas,

dialquilaminopropilmetacrilamidas, cloruro de dialildimetilamonio, vinilimidazol, y también los respectivos monómeros básicos neutralizados con ácidos y/o cuaternizados. Los ejemplos individuales de monómeros catiónicos son acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo y metacrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida y dietilaminopropilacrilamida.

Los monómeros básicos pueden haber sido completamente, o solo en parte, neutralizados o cuaternizados, por ejemplo en una proporción de 1 a 99 % en cada caso. El agente de cuaternización preferente usados para los monómeros básicos es sulfato de dimetilo. Sin embargo, los monómeros también se pueden cuaternizar con sulfato de dietilo o con haluros de alquilo, tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. La cantidad utilizada de los monómeros catiónicos es, como máximo, tal que el polímero resultante tiene una carga neta que es aniónica al pH <6,0 y una temperatura de 20 °C. El exceso de carga aniónica en los polímeros anfóteros resultante es, por ejemplo, al menos 5 % en moles, preferentemente al menos 10 % en moles.

Las cantidades de los comonómeros no aniónicos no ácidos utilizados en la producción de los polímeros aniónicos son tales que los polímeros resultantes son hidrosolubles cuando se diluyen con agua a un pH por encima de 7,0 y a una temperatura de 20 °C, y tienen una carga neta aniónica. Los ejemplos de la cantidad de comonómeros no aniónicos no ácidos, basados en la cantidad total de monómeros usados en la reacción de polimerización, son de 0 a 99 % en peso, preferentemente de 1 a 75 % en peso, y, en su mayoría, una cantidad en el intervalo de 1 a 25 % en peso.

Los ejemplos de copolímeros preferentes son copolímeros hechos de 25 a 90 % en peso de ácido acrílico y de 75 a 10 % en peso de acrilamida. Es preferible polimerizar al menos un ácido carboxílico de C₃ a C₅ etilénicamente insaturado en ausencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. da particular preferencia a los homopolímeros de ácido acrílico, obtenibles mediante polimerización por radicales libres de ácido acrílico en ausencia de otros monómeros; o copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico.

En una realización, el polímero aniónico comprende ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico (AMPS). Es preferible copolimerizar ácido acrílico con AMPS. La cantidad de AMPS aquí puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 15 % en moles o de 0,5 a 10% en moles, basado en la cantidad de todos los monómeros.

La reacción de polimerización para hacer el polímero aniónico también puede llevarse a cabo en presencia de al menos un agente de reticulación. A continuación, esto da copolímeros con masa molar más alta que cuando los monómeros aniónicos se polimerizan en ausencia de cualquier agente de reticulación. Los agentes de reticulación utilizados pueden comprender cualquiera de los compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula. Ejemplos de agentes de reticulación son trialilamina, el éter trialílico de pentaeritritol, el éter tetraalílico de pentaeritritol, metileno-bisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos que comprenden al menos dos grupos alilo, o éteres de vinilo que tienen al menos dos grupos vinilo, en las que estos éteres derivan de alcoholes polihídricos, por ejemplo sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, dietilenglicol, y de azúcares, tales como sacarosa, glucosa, manosa; otros ejemplos son los alcoholes dihidricos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono y que se han esterificado completamente con ácido acrílico o con ácido metacrílico, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilatos de trimetilenpropano etoxilados o trimetacrilatos de trimetilenpropano etoxilados, trimetilacrilato de 2,2-bis(hidroxi-metil)butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetracrilato de pentaeritritol, y cloruro de trialilmetilamonio. Si se utilizan agentes de reticulación en la producción de las soluciones de la invención, ejemplos de las respectivas cantidades utilizadas del agente de reticulación son de 0,0005 a 5,0 % en peso, preferentemente de 0,001 a 1,0 % en peso, referido a la suma de la totalidad de monómeros utilizados en la reacción de polimerización, a condición de que el polímero se mantenga hidrosoluble a pH > 7. Los agentes de reticulación utilizados preferentemente son el éter trialílico de pentaeritritol, el éter tetraalílico de pentaeritritol, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa, en los que estos éteres comprenden al menos dos grupos alilo, y trialilamina, y también mezclas de estos compuestos.

Si al menos un monómero aniónico se polimeriza en presencia de al menos un agente de reticulación, es preferible producir copolímeros reticulados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico por polimerización de ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia del éter trialílico de pentaeritritol, el éter tetraalílico de pentaeritritol, N,N'-diviniletilenurea, éteres alílicos de azúcares tales como sacarosa, glucosa o manosa, en los que estos éteres comprenden al menos dos grupos alilo, y trialilamina, y también mezclas de estos compuestos. Preferiblemente, las cantidades de agentes de reticulación utilizados en la reacción de polimerización se limitan en cierta medida de modo que los polímeros aniónicos resultantes son solubles en solución acuosa a pH > 7,0.

El peso molecular promedio en peso del polímero que comprende grupos ácidos antes de la neutralización es de al menos 10.000 g/mol, más preferentemente al menos 30.000 g/mol, por ejemplo 10.000 a 200.000 g/mol o 30.000 hasta 150.000 g/mol.

5 Los grupos ácidos del polianión se neutralizan parcial o totalmente con al menos una base seleccionada del grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes. Una base orgánica monovalente es un compuesto orgánico con un solo grupo básico, por ejemplo, un solo grupo amino. Las bases son, por ejemplo NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato trisódico, amoníaco o aminas orgánicas primarias, secundarias o terciarias. Las bases preferidas son amoníaco, hidróxido de sodio y trietanolamina. Los más preferentes son bases volátiles tales como amoníaco.

El grado de neutralización del polianión es, preferentemente, de 30 a 100%, más preferentemente de 50 a 100%, basado en la cantidad molar total de grupos ácidos del polímero aniónico.

10 La solución acuosa comprende al menos polietilenimina. Las polietilenimas son polímeros que comprenden unidades de etilenimina. Preferentemente están ramificadas. Las polietilenimas se pueden usar neutralizadas en forma de las sales con ácidos adecuados, pero se usan preferentemente en forma no neutralizada.

En una realización de la invención, la polietilenimina se selecciona de polietilenimas altamente ramificadas o dendríticas. Las polietilenimas altamente ramificadas se caracterizan por su alto grado de ramificación (GR). El GR puede determinarse mediante RMN de ¹³C-espectroscopia, preferentemente en D₂O y se define como:

$$15 \quad \text{GR} = \text{D} + \text{T}/(\text{D} + \text{T} + \text{L})$$

20 en la que D (dendríticas) se correlaciona con la cantidad de grupos de amina terciaria, L (lineal) se correlaciona con la cantidad de grupos DE amina secundaria y T (terminal) se correlaciona con la cantidad de grupos de amina primaria. Las polietilenimas altamente ramificadas según la invención tienen un GR de, preferentemente, de 0,1 a 0,95, o 0,25 a 0,9, más preferentemente de 0,30 a 0,80 y especialmente preferente de al menos 0,5. Las polietilenimas dendríticas tienen una constitución uniforme estructural y molecular (GR = 1).

25 El peso molecular promedio en peso de las polietilenimas es de al menos 25.000 g/mol, más preferentemente de al menos 10.000 g/mol, por ejemplo de 25.000 a 3.000.000 g/mol o de 100.000 a 2.000.000 g/mol. La densidad de carga de las polietilenimas es, preferentemente, de 1 a 35 meq/g, más preferentemente de 5 a 25 meq/g. La densidad de carga se puede medir mediante valoración de las soluciones acuosas de la polietilenimina con polivinilsulfato de potasio (KPVS) a pH 4,5 con azul de toluidina como indicador.

30 Los polímeros catiónicos adecuados son polímeros de etilenimina que se producen mediante polimerización de etilenimina en medio acuoso en presencia de pequeñas cantidades de ácidos o de compuestos formadores de ácido, siendo ejemplos los hidrocarburos halogenados, por ejemplo, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, o cloruro de etilo, o son condensados de epiclorhidrina y compuestos que comprenden grupos amino, siendo ejemplos mono- y poliaminas, por ejemplo dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina, y trietilentetramina, o amoníaco. A modo de ejemplo, tienen pesos moleculares M_w de 25.000 a 3 millones, preferentemente de 100.000 a 2.000.000 g/mol.

35 Este grupo de polímeros catiónicos también incluye polímeros de injerto de la etilenimina sobre los compuestos que tienen un grupo amino primario o secundario, siendo ejemplos poliamidoaminas hechas de ácidos dicarboxílicos y de las poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina pueden también, en su caso, reaccionar con agentes de reticulación bifuncionales, por ejemplo, con epiclorhidrina o con éteres bisclorhidrina de polialquilenglicoles.

40 En una realización, la polietilenimina está reticulada. Cualquier agente de reticulación con al menos dos grupos funcionales capaz de formar enlaces covalentes con los grupos amina de la polietilenimina se puede utilizar para la reticulación. Agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, alquidialdehídos con, preferentemente, de 3 a 20 átomos de C, tales como glutaraldehído (1,5-pentanodial).

La solución acuosa puede comprender agua como el único disolvente o puede comprender una mezcla de agua y disolventes orgánicos miscibles en agua, tales como metanol, etanol, acetona o tetrahidrofurano. Preferiblemente, el agua es el único disolvente. El pH es, preferentemente, de 6 a 12, más preferentemente de 7 a 10.

45 Una realización de la invención es una película polimérica que comprende un revestimiento de barrera de oxígeno obtenible mediante el uso de una solución acuosa de polímero como se ha descrito anteriormente, en el que al menos un lado de la película polimérica se ha revestido con una solución acuosa que comprende al menos un polianión y al menos una polietilenimina, en la que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base monovalente y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización; y en la que dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

55 Las soluciones acuosas de polímeros utilizadas para el procedimiento de revestimiento pueden comprender aditivos o auxiliares adicionales, por ejemplo espesantes para el ajuste de la reología, auxiliares humectantes, o aglutinantes. Los sustratos de la película polimérica preferentes son películas poliméricas que son adecuadas para el envasado.

Las películas poliméricas preferidas están hechas de polipropileno o polietileno orientados, en las que el polietileno puede haberse producido a partir de etileno, ya sea por el procedimiento de polimerización a alta presión o por el procedimiento de polimerización a baja presión. Los ejemplos de otras películas poliméricas adecuadas están hechos de poliéster, tal como polietilentereftalato, y películas hechas de poliamida, poliestireno y cloruro de polivinilo. En una realización, la película polimérica es biodegradable, por ejemplo, hecha de copoliésteres biodegradables alifáticos-aromáticos y/o ácido poliláctico, siendo un ejemplo las películas Ecoflex® o las películas Ecovio®. Los ejemplos de copoliésteres adecuados son los formados a partir de alcanodiolos, en particular alcanodiolos de C2 a C8, por ejemplo 1,4-butanodiol, y a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ácidos dicarboxílicos, de C2 a C8, por ejemplo, ácido adípico, y a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido tereftálico. Los materiales de película polimérica preferentes se seleccionan de polietilentereftalato, polipropileno orientado, polipropileno fundido, polietileno, copoliésteres biodegradables alifáticos-aromáticos, polietilentereftalato metalizado, polipropileno orientado metalizado y poliamida.

El espesor de la película polimérica puede estar en el intervalo de 5 a 200 µm, en el caso de las películas de poliamida de 5 a 50 µm en el caso de las películas hechas de polietilentereftalato de 10 a 100 µm, en el caso de polipropileno orientado de 10 a 100 µm, en el caso de las películas de cloruro de polivinilo de aproximadamente 100 µm, y en el caso de las películas hechas de poliestireno de aproximadamente 30 a 75 µm.

Preferiblemente, el revestimiento de barrera frente al oxígeno en la película polimérica está libre de poros, que puede analizarse mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) o mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).

Una realización de la invención es un procedimiento de formación de una película polimérica con propiedades de barrera frente al oxígeno mejoradas, que comprende:

- aplicar una solución acuosa de al menos un lado de la película polimérica,
- la solución acuosa que comprende al menos un polianión y al menos una polietilenimina,

en la que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base monovalente y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización; y en la que dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

La composición de revestimiento acuosa puede aplicarse mediante la maquinaria de revestimiento típica para una película de soporte hecha de un plástico. Si se usan materiales en forma de redes, la solución acuosa de polímero se aplica generalmente a partir de un canal por medio de un rodillo aplicador y se hizo uniforme con la ayuda de una cuchilla de aire. Otras posibilidades adecuadas para aplicar el revestimiento utilizan el procedimiento de huecogrado inverso o procedimientos de pulverización, o un sistema de separación que utiliza un rodillo, u otros procedimientos de revestimiento conocidos por el experto en la materia.

El revestimiento acuoso también se puede aplicar en un procedimiento de múltiples capas, en el que a un primer revestimiento le sigue un segunda o más revestimientos.

Otros procedimientos de revestimiento adecuados son los conocidos procedimientos de grabado en buril y de impresión en relieve. En lugar de utilizar diferentes tintas en las unidades de impresión de tinta, el presente procedimiento utiliza a modo de ejemplo un procedimiento de impresión para la aplicación de la solución de polímero acuosa. Los procedimientos de impresión que se pueden mencionar son el procedimiento de impresión flexográfica como un procedimiento de impresión en relieve conocido por los expertos en la materia, el procedimiento de huecogrado como un ejemplo de grabado en buril e impresión offset y como un ejemplo de impresión de superficie plana. También se pueden utilizar impresión digital moderna, impresión de chorro de tinta, electrofotografía y formación de imagen directa.

Con el fin de lograr una mejora adicional en la adhesión en una película polimérica, la película de soporte puede someterse previamente a tratamiento con corona. Ejemplos de las cantidades aplicadas a los materiales en lámina son, preferentemente, de 0,2 a 50 g (polímero, sólido) por m², preferentemente de 0,5 a 20 g/m² o de 1 a 15 g/m².

Con el fin de lograr una mejora adicional en la adhesión sobre una película polimérica, un revestimiento previo o un imprimador se pueden aplicar sobre la película polimérica antes del revestimiento de la barrera frente al oxígeno sobre el sustrato. Tales imprimadores pueden basarse en dispersiones de poliuretano, soluciones de poliuretano, poliuretano reactivo libre de disolvente o basado disolvente, polietilenimina, poliácridatos u otros imprimadores conocidos para el experto en la materia.

Una vez que la composición acuosa de revestimiento se ha aplicado a los sustratos en lámina, se evapora el disolvente. Para esto, a modo de ejemplo, en el caso de funcionamiento continuo, el material se puede hacer pasar a través de un túnel de secado, que puede tener un aparato de irradiación de infrarrojos. El material revestido y seco se hace pasar a continuación sobre un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El espesor del revestimiento seco es, preferentemente, de 0,2 a 50 µm, con especial preferencia de 0,5 a 20 µm, lo más preferente de 1 a 15 µm.

Los sustratos revestidos con la composición de revestimiento acuosa exhiben una excelente acción de barrera frente al oxígeno, en particular en ambientes de alta humedad. Los sustratos revestidos se pueden utilizar, por ejemplo, como medio de envasado, preferentemente para el envasado de alimentos. Los revestimientos tienen muy buenas propiedades mecánicas y exhiben, por ejemplo, un buen comportamiento en relación con el bloqueo y, en esencia, sin grietas.

El revestimiento de barrera frente al oxígeno también se puede utilizar como un revestimiento de barrera frente a otras sustancias. Tales sustancias pueden ser dióxido de carbono, nitrógeno, bisfenol A (BPA), aceite mineral, grasas, aldehídos, grasa, plastificante, fotoiniciadores o sustancias aromáticas.

Con el fin de obtener las propiedades superficiales adicionales específicos o las propiedades de revestimiento específicas de las películas poliméricas revestidas, por ejemplo buena capacidad de impresión, o propiedades mejoradas de sellado y sin bloqueo o buena resistencia al agua, puede ser ventajoso revestir los sustratos revestidos con capas de acabado que proporcionan estas propiedades adicionales deseadas. Los sustratos revestidos previamente con la composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención pueden fácilmente estar sobrerrevestidos. Para el procedimiento de sobrerrevestimiento, uno de los procedimientos mencionados anteriormente se puede repetir, o se puede repetir el revestimiento en un procedimiento continuo sin ningún enrollado y desenrollado intermedio de la lámina. Por tanto, la ubicación de la capa de barrera frente al oxígeno puede ser en el interior del sistema, y as propiedades de superficie se determinan mediante la capa de acabado. La capa de acabado tiene buena adhesión a la capa de barrera frente al oxígeno. Debido a la buena resistencia a la humedad, en particular, no es necesario aplicar un revestimiento adicional de protección contra la humedad para asegurar que la capa de barrera frente al oxígeno es eficaz incluso a niveles relativamente altos de humedad.

En una realización, una película polimérica de la invención comprende, además de la capa de revestimiento de barrera frente al oxígeno al menos una capa adicional fabricada de materiales seleccionados del grupo que consiste en poliácridatos, cloruro de polivinilideno (PVDC), ceras, resinas epoxi, acrilatos curables por UV y poliuretanos.

En una realización de la invención, una película polimérica de la invención como se ha descrito anteriormente se lamina con al menos un material adicional, en el que el al menos un material adicional se selecciona a partir de polietilentereftalato, polipropileno orientado, polietileno, polipropileno fundido, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, polietilentereftalato metalizado, polipropileno orientado metalizado, poliamida, papel y cartón.

Otra realización de la invención es un envase que comprende una película polimérica de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos

Medición de la acción de barrera frente al oxígeno:

La transmisión de oxígeno se determina sobre revestimientos sobre películas poliméricas a un nivel de humedad relativa (HR) de 85 %. Las mediciones se realizan con gas oxígeno al 100 % a una temperatura de 23 °C

Material de soporte: película polimérica boPP (polipropileno orientado biaxial) con un espesor de 40 µm.

La tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida a 85% de HR/23 °C: aproximadamente 975 cm³/(m²·d). El procedimiento de determinación se basa en la norma ASTM D3985, usando un sensor coulométrico. Cada muestra se midió dos veces y el resultado medio se calcula.

La transmisión de un sistema de múltiples capas se calcula según la ecuación

$$\frac{1}{TR_{total}} = \frac{1}{TR_A} + \frac{1}{TR_B} + \dots$$

En la que TR_{total} es la transmisión de oxígeno de la película de múltiples capas y TR_A y TR_B son las transmisiones de oxígeno de la capa A y la capa B, respectivamente.

Muestras de polímero:

solución acuosa PEI1 de polietilenimina, Mw = 750.000 g/mol; densidad de carga 17 meq/g, pH = 11

solución acuosa PEI2 de polietilenimina, Mw = 1.300 g/mol; densidad de carga 16 meq/g, pH = 11

solución acuosa de polivinilamina PVA, Mw = 340.000 g/mol; densidad de carga 13 meq/g, pH = 7-9

copolímero PAS1 de ácido poliacrílico y ácido maleico (75: 25), Mw = 80000 g/mol

ácido poliacrílico PAS2, Mw = 3000 g/mol

Las muestras PAS1 y PAS2 se neutralizan previamente con amoniaco antes de combinar con la polietilenimina o la polivinilamina.

La película-boPP se cubre con una única solución de polímeros de acuerdo con la tabla 1 para generar una sola capa (ejemplos 2-6) o con 4 soluciones para la generación de una película de 4 capas (ejemplo1). Las composiciones y los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la medición de la tasa transmisión de oxígeno; cantidades en partes en peso

Ejemplo 1	Composición	Espesor de la capa [μm]	Tasa de transmisión de oxígeno (HR del 85 %) [cm ³ /(m ² d)]
1 (comparativo)	Estructura de capas: 1) PEI1 2) PAS1 (+ NH3) 3) PEI1 4) PAS1 (+ NH3)	aproximadamente 10	421
2	100 PAS1 25 NH3 40 PEI1	4	32
3 (comparativo)	100 PAS1 25 NH3 40 PVA	2	950
4 (comparativo)	100 PAS1 25 NH3 40 PEI2	8	227
5 (comparativo)	100 PAS2 25 NH3 40 PEI1	5	529
6 (comparativo)	100 PAS2 25 NH3 40 PEI2	4	540

Los datos muestran que el ejemplo 2 de acuerdo con la invención muestra las mejores propiedades de barrera frente al oxígeno a humedad alta.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una solución acuosa que comprende al menos un polianión y al menos una polietilenimina para proporcionar propiedades de barrera frente al oxígeno a una película polimérica, en el que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base seleccionada del grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización; y en el que dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que la solución acuosa contiene
- (a) de 10 a 90 % en peso, en referencia al contenido de sólidos, del polianión y
(b) de 10 a 90 % en peso, en referencia al contenido de sólidos, de la polietilenimina.
3. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación en peso del polianión, calculado sin agente de neutralización, y la polietilenimina es de 10: 2 a 10: 5.
4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polianión se selecciona de polímeros que pueden obtenerse a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, y sales de estos ácidos, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, más preferentemente el polianión es ácido poliacrílico o un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico.
5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso molecular promedio en peso del polímero que comprende grupos ácidos es de 10.000 a 200.000 g/mol.
6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polietilenimina está ramificada, y el peso molecular promedio en peso de la polietilenimina es de 25.000 a 3 millones g/mol y la densidad de carga de la polietilenimina es de 1 a 35 meq/g.
7. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grado de neutralización del polianión es de 30 a 100 % y en el que el pH de la solución acuosa es de 6 a 12.
8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base se selecciona del grupo que consiste en amoníaco, hidróxido sódico y trietanolamina.
9. Una película polimérica que comprende un revestimiento de barrera frente al oxígeno obtenible mediante el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que al menos un lado de la película polimérica se ha revestido con una solución acuosa que comprende al menos un polianión y al menos una polietilenimina, en el que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base seleccionada de entre el grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización; y en la que dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.
10. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación precedente, en la que la tasa de transmisión de oxígeno de la película revestida es inferior al 30 % de la tasa de transmisión de oxígeno de la película no revestida, medida a 23 °C y 85 % de humedad relativa.
11. Una película polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en la que el material de la película polimérica se selecciona de polietilentereftalato, polipropileno orientado, polietileno, polipropileno fundido, copoliésteres biodegradables alifáticos-aromáticos, polietilentereftalato metalizado, polipropileno orientado metalizado y poliamida.
12. Una película polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que el espesor de la capa de revestimiento después del secado es de 0,2 a 50 µm.
13. Una película polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que la película polimérica comprende al menos una capa adicional fabricada de materiales seleccionados del grupo que consiste en poliácridatos, cloruro de polivinilideno, ceras, resinas epoxi, acrilatos UV curables, poliuretanos.
14. Una película polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que el revestimiento de barrera frente al oxígeno está libre de poros.
15. Una película polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, que está laminada con al menos un material adicional, en el que el al menos un material adicional se selecciona de polietilentereftalato, polipropileno orientado, polietileno, polipropileno fundido, copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables, polietilentereftalato metalizado, polipropileno orientado metalizado, poliamida, papel y cartón.

16. Un envase que comprende una película polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15.

17. Un procedimiento de formación de una película polimérica con propiedades de barrera frente al oxígeno mejoradas, que comprende:

- 5 aplicar una solución acuosa de al menos un lado de la película polimérica, comprendiendo la solución acuosa al menos un polianión y al menos una polietilenimina,
en el que el polianión es un polímero que comprende grupos ácidos neutralizados con al menos una base seleccionada del grupo que consiste en bases inorgánicas y bases orgánicas monovalentes y comprendiendo dicho polímero grupos ácidos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 g/mol antes de la neutralización;
- 10 y en la que dicha polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.