

PROCESO DE PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE MASTERBATCH Y SU USO

CAMPO TÉCNICO

- [001] La presente divulgación se relaciona en términos generales con procesos para preparar composiciones de poliolefina de alta barrera y composiciones de masterbatch, en donde las composiciones de poliolefina de alta barrera y las composiciones de masterbatch se pueden usar para preparar capas de barrera y películas que tienen propiedades de barrera adecuadas para aplicaciones de envasado. Las realizaciones particulares divulgadas en este documento se relacionan con procesos para preparar composiciones de masterbatch y el uso de dichas composiciones de masterbatch para formar una capa de poliolefina de alta barrera en una película.

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

- [002] Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional Australiana N.º 2022900898 presentada el 6 de abril de 2022, la Solicitud de Patente Provisional Australiana N.º 2023900832 presentada el 24 de marzo de 2023 y la Solicitud de Patente Provisional Australiana N.º 2023900833 presentada el 24 de marzo de 2023, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia cruzada en su totalidad como si se estableciera en su totalidad.

ANTECEDENTES

- [003] Las poliolefinas, como el polietileno, el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE), el polietileno lineal de muy baja densidad (VLLDPE), el etileno-acetato de vinilo (EVA) y los plastómeros tienen una variedad de usos comerciales.
- [004] El polietileno es un polímero versátil con una combinación de propiedades únicas como inercia química, tenacidad, baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, y moldeabilidad.
- [005] El Polietileno de Alta Densidad (HDPE) se utiliza comúnmente en aplicaciones de película soplada donde la alta resistencia a la transmisión de vapor de agua y oxígeno es beneficiosa, como, por ejemplo, revestimientos de cajas de cereales y envases para alimentos secos.
- [006] La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) y la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) son propiedades importantes de las películas de barrera. Estas propiedades reflejan la cantidad de vapor de agua y oxígeno que puede pasar a través de una película, respectivamente. En general, para las películas utilizadas en muchos envases de alimentos, es deseable que las películas presenten valores bajos de WVTR y/o OTR.

- [007] Los mejores grados de película soplada de HDPE de su clase tienen una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) en el rango de aproximadamente 3,0–3,6 g/m²/día en un calibre de 40 micrones. Como la WVTR también es una función del espesor de la película, esto se traduce en aproximadamente 2,4–2,9 g/m²/día en un calibre de 50 micrones.
- [008] La WVTR en un calibre particular es una propiedad que se correlaciona no solo con las propiedades intrínsecas del HDPE, sino también con la forma en que se procesó en la película. La adición de resina de hidrocarburo (HCR) mezclada con poliolefinas, como polipropileno y polietileno, se ha utilizado para mejorar la resistencia de barrera. En general, se enseña y se acepta en la técnica anterior que se requieren concentraciones relativamente altas de HCR de al menos aproximadamente 10%–20% p/p para lograr un rendimiento WVTR adecuado, es decir, una disminución de aproximadamente 30% en WVTR, en una película típica. Por ejemplo, EP 2520615, WO 2010/104628 y US 2012/0107542 revelan que son necesarias concentraciones de HCR mayores de 10% p/p para proporcionar la barrera deseada y las propiedades mecánicas en las capas de barrera ejemplificadas en ellas. Como el costo de HCR es relativamente alto, la inclusión de altas concentraciones de HCR en películas de barrera aumenta significativamente el costo de producción general. Por lo tanto, sería ventajoso y deseable si se pudieran lograr propiedades de barrera adecuadas utilizando menos HCR. Además, las altas concentraciones de HCR (por ejemplo, concentraciones superiores al 10% p/p) pueden degradar considerablemente las propiedades mecánicas útiles de la película, como la tenacidad y la resistencia al desgarro, y pueden afectar negativamente la idoneidad de las películas para su uso en envases o en contacto con alimentos.
- [009] A diferencia de la WVTR, la procesabilidad es una propiedad intrínseca al material/resina y no a la película. Una procesabilidad deficiente no solo dificulta la fabricación de películas sopladas a partir de la resina, sino que también pueden verse afectadas negativamente las propiedades mecánicas de la película, como la resistencia al desgarro y la resistencia a la perforación.
- [0010] Los agentes nucleantes facilitan la formación de cristales de forma fácil y amplia durante el procesamiento. El resultado neto son cristales más pequeños, que cuando se dispersan bien culminan en un camino más tortuoso para las moléculas de gas a través de la resina. Cuando una película de HDPE típica se nuclea de forma eficaz, la WVTR se puede reducir en aproximadamente un 25% a un 30%. Sin embargo, existen dificultades asociadas con la introducción y homogeneización efectiva de agentes nucleantes en HDPE, por ejemplo, debido a la mala compatibilidad y/o agregación de partículas.
- [0011] Se sabe que la combinación de resina de hidrocarburo y agente nucleante, cuando se añaden juntos a composiciones de polímeros (tales como polietileno), proporciona un efecto aditivo o acumulativo en términos de mejora de las propiedades de barrera de una capa de barrera resultante. Sin embargo, la técnica anterior demuestra que las mejoras significativas normalmente solo se consiguen a concentraciones relativamente altas de resina de hidrocarburo de más de aproximadamente el 10% en la composición de polímero. Además,

se ha demostrado que la mejora de la combinación de resina de hidrocarburo y agente nucleante está limitada a un efecto aditivo o acumulativo, en lugar de un efecto "sinérgico". Esto concuerda con la teoría de que la resina de hidrocarburo y el agente nucleante confieren mejoras en las fases amorfa y cristalina, respectivamente, de la composición de polímero. A este respecto, los expertos en la técnica entienden y aceptan generalmente que la resina de hidrocarburo y el agente nucleante funcionan esencialmente de forma independiente entre sí. Como tal, la mayoría de los avances en este campo se han centrado en encontrar nuevas formas de resina de hidrocarburo, agente nucleante, introducir diferentes aditivos, ajustar las propiedades físicas de la base de polímero y mezclas de las mismas, etc., y encontrar un equilibrio eficaz de lo anterior con el objetivo de reducir los costos mientras se mantienen propiedades de barrera razonables.

- [0012] Como se mencionó anteriormente, un enfoque para mejorar la eficacia de la nucleación implica reducir la distribución del peso molecular del polímero y limitar el grado de ramificación de cadena larga. Al cambiar la distribución del peso molecular en el polímero de modo que las fracciones de peso molecular muy bajo se mezclen en una proporción particular con fracciones de peso molecular alto, se puede mejorar la capacidad de la resina para una nucleación eficaz de modo que la WVTR se pueda reducir en el orden del 40%–50%. En otro enfoque, se ha demostrado que las mezclas de polímeros de HDPE que tienen índices de flujo de fusión bajos y altos y un agente nucleante son eficaces para reducir la WVTR en aproximadamente un 20%–40%. Sin embargo, existe un límite en cuanto a cuánto se pueden mejorar las propiedades de barrera mediante la adición de un polímero de índice de fusión más alto o de peso molecular bajo sin afectar negativamente la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la película, en particular la resistencia a la perforación y al desgarrar. Sería ventajoso y deseable si se pudiera lograr una procesabilidad, propiedades mecánicas y propiedades de barrera adecuadas utilizando una memoria descriptiva más amplia de los componentes de la película, como un índice de fusión más bajo y rangos de peso molecular más amplios del polímero.
- [0013] Ha habido una serie de otros enfoques para mejorar la barrera de vapor de agua de películas basadas en HDPE. Por ejemplo, una capa de HDPE se puede laminar o coextruir con otros materiales de capa para formar una película basada en HDPE multicapa con propiedades de barrera de vapor de agua mejoradas. Sin embargo, la formación de películas multicapa generalmente implica un mayor costo y dichas películas son generalmente menos reciclables. En particular, el uso de diferentes tipos de materiales en películas multicapa puede limitar la capacidad de reciclar las películas, con los consiguientes impactos ambientales adversos. También se pueden preparar películas monocapa de HDPE y la barrera de vapor de agua de las películas monocapa se puede mejorar aumentando su espesor, pero esto tiene la desventaja significativa de añadir peso y costo a los paquetes formados con estas películas.
- [0014] Existe la necesidad de procesos mejorados para preparar películas de barrera que tengan propiedades de barrera adecuadas, tales como alta resistencia al vapor de agua y a la transmisión de oxígeno equilibradas con propiedades de película robustas. También existe la

necesidad de procesos para preparar películas de barrera que tengan propiedades de barrera adecuadas utilizando cantidades menores de HCR y una memoria descriptiva más amplia de polímeros componentes.

RESUMEN

- [0015] La presente invención se refiere en general a procesos para preparar películas que tienen propiedades de barrera mejoradas.
- [0016] Las realizaciones de la invención descritas en el presente documento se refieren en líneas generales a procesos para preparar composiciones de masterbatch que comprenden un agente nucleante, una resina de hidrocarburo, o tanto un agente nucleante como una resina de hidrocarburo, y una poliolefina, preferiblemente polietileno, más preferiblemente polietileno de alta densidad (HDPE), así como al uso de dichas composiciones de masterbatch para preparar una capa de poliolefina de alta barrera (HBP), por ejemplo, una capa de barrera de HBP en una película. Otras realizaciones descritas en el presente documento se refieren al uso de la tecnología de masterbatch para preparar una composición de poliolefina de alta barrera (HBP), y al uso de la composición de HBP para preparar una capa de poliolefina de alta barrera (HBP) en una película de polietileno de alta densidad.
- [0017] Más particularmente, la presente invención se refiere a procesos para preparar mezclas que comprenden una combinación sinérgica de un agente nucleante y una resina de hidrocarburo en una poliolefina, por ejemplo, polietileno, más preferiblemente polietileno de alta densidad (HDPE). Dichas mezclas sinérgicas permiten utilizar concentraciones relativamente bajas de resina de hidrocarburo, preferiblemente a concentraciones inferiores a las concentraciones umbral consideradas esenciales en la técnica anterior, al mismo tiempo que se logran propiedades de barrera aceptables (o en algunos casos mejoradas). En realizaciones preferidas, la combinación sinérgica y el procesamiento de resina de hidrocarburo y agente nucleante logran propiedades de barrera adecuadas o mejoradas equilibradas con buenas propiedades mecánicas y procesabilidad.
- [0018] En realizaciones preferidas, la poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLLDPE), etileno-acetato de vinilo (EVA) y plastómeros, más preferiblemente polietileno de alta densidad (HDPE).
- [0019] En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un masterbatch de poliolefina de alta barrera que comprende los pasos de:
- a) mezclar en estado fundido un agente nucleante en polietileno para formar un masterbatch de agente nucleante;
 - b) mezclar en estado fundido una resina de hidrocarburo en polietileno para formar un masterbatch de resina de hidrocarburo; y

- c) mezclar en estado fundido el masterbatch de agente nucleante de la etapa a) con el masterbatch de resina de hidrocarburo de la etapa b), para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera homogénea.

- [0020] En una realización, el rendimiento de barrera de una película de alta barrera preparada a partir del masterbatch de poliolefina de alta barrera es mayor que el rendimiento de barrera basado en un efecto aditivo del agente nucleante y la resina de hidrocarburo, en donde el efecto aditivo se basa preferiblemente en el efecto de cada aditivo cuando se aplica individualmente, o se usa o procesa independientemente del otro aditivo.
- [0021] En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un masterbatch de agente nucleante que comprende el paso de:
- mezclar en estado fundido un agente nucleante en polietileno, en donde el paso de mezclar en estado fundido es suficiente para producir un masterbatch de agente nucleante homogénea.
- [0022] En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un masterbatch de resina de hidrocarburo que comprende el paso de:
- mezclar en estado fundido una resina de hidrocarburo en polietileno, en donde el paso de mezclar en estado fundido es suficiente para producir un masterbatch de resina de hidrocarburo homogénea.
- [0023] En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un masterbatch de poliolefina de alta barrera que comprende el paso de:
- mezclar en estado fundido un masterbatch de agente nucleante como se describe en este documento con un masterbatch de resina de hidrocarburo como se describe en este documento,
- en donde el paso de mezclar en estado fundido es suficiente para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera homogénea.
- [0024] En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un masterbatch de poliolefina de alta barrera que comprende el paso de:
- mezclar en estado fundido una mezcla de agente nucleante y una resina de hidrocarburo con polietileno, en el que la mezcla de agente nucleante comprende un agente nucleante y una poliolefina, y en donde el paso de mezclado en estado fundido es suficiente para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera homogénea.
- [0025] En realizaciones preferidas del proceso descrito en este documento para preparar la composición o capa de barrera de NA MB, HCR MB, HBP MB, HBP, se lleva a cabo uno o más de los pasos de mezclado en estado fundido suficientes para producir homogeneidad con un mezclador de doble husillo o un mezclador de un solo husillo, preferiblemente un mezclador de doble husillo.
- [0026] En realizaciones preferidas del proceso descrito en este documento para preparar la composición o capa de barrera de NA MB, HCR MB, HBP MB, HBP, cada paso de mezclado

en estado fundido se realiza con un tiempo de residencia suficiente para producir una mezcla sustancialmente homogénea.

- [0027] En una o más realizaciones preferidas, la extrusora de doble husillo tiene temperaturas de la zona del cilindro ajustadas para proporcionar una temperatura de fusión constante de aproximadamente 150–220°C.
- [0028] En una o más realizaciones preferidas, el proceso de la invención divulgado aquí para preparar la composición o capa de barrera NA MB, HCR MB, HBP MB, HBP comprende además el paso de agregar uno o más aditivos opcionales. Los aditivos opcionales representativos incluyen sales metálicas antiácidas y antioxidantes (incluidos antioxidantes primarios y secundarios), retardantes de fuego, lubricantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos, coadyuvantes de procesamiento y similares. Si se desea, dichos aditivos se pueden agregar a la extrusora y fundirlos para formar la composición o capa de barrera NA MB, HCR MB, HBP MB, HBP relevante.
- [0029] En diversas realizaciones de la invención descrita en este documento, el agente nucleante está presente en el masterbatch de agente nucleante o masterbatch de HBP en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% p/p, o aproximadamente 0,2% a aproximadamente 25% p/p, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 25% p/p, o aproximadamente 0,2% a aproximadamente 15% p/p, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 20% p/p, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 15% p/p, o aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% p/p, o aproximadamente 0,5% a aproximadamente 15% p/p, o aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%.
- [0030] En diversas realizaciones de la invención descrita en este documento, la resina de hidrocarburo está presente en el masterbatch de resina de hidrocarburo o masterbatch HBP en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 80% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 70% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 60% p/p, o aproximadamente 10% a aproximadamente 70% p/p, o aproximadamente 15% a aproximadamente 65% p/p, o aproximadamente 20% a aproximadamente 60% p/p, o aproximadamente 5% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 7,5% a aproximadamente 45% p/p, o aproximadamente 10% a aproximadamente 40% p/p, o aproximadamente 30% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 25% a aproximadamente 55% p/p.
- [0031] En otra realización, el agente nucleante está presente en el masterbatch de poliolefina de alta barrera en una cantidad de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 25% p/p y la resina de hidrocarburo está presente en el masterbatch de poliolefina de alta barrera en una cantidad de aproximadamente 2,5% a aproximadamente 70% p/p.
- [0032] En una o más realizaciones del proceso descrito en este documento para preparar la composición o capa de barrera de HCR MB, HBP MB, HBP, la resina de hidrocarburo tiene un peso molecular promedio en peso menor que el polietileno. Preferiblemente, la resina de

hidrocarburo se deriva de una alimentación de olefina cruda seleccionada del grupo que consiste en corrientes de alimentación de olefina C5, corrientes de alimentación de olefina C9, olefinas terpénicas, norborneno, monómeros puros y una combinación de los mismos. Preferiblemente, la resina de hidrocarburo es una resina de hidrocarburo hidrogenada o un copolímero de olefina cíclica.

- [0033] En una o más realizaciones del proceso descrito en este documento para preparar la composición o capa de barrera de NA MB, HBP MB, HBP, el agente nucleante es orgánico o inorgánico. Preferiblemente, el agente nucleante comprende una sal metálica. Preferiblemente, el agente nucleante comprende una sal metálica de ácido hidroftálico, una sal metálica de ácido bicicloheptano dicarboxílico, un ácido alquilfosfónico ramificado o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el agente nucleante comprende una sal metálica de ácido hidroftálico. Preferiblemente, el agente nucleante comprende una sal metálica de ácido hexahidroftálico.
- [0034] En otro aspecto, la presente invención proporciona un kit que comprende el masterbatch de agente nucleante como se describe en este documento y la resina de hidrocarburo o masterbatch de resina de hidrocarburo como se describe en este documento, en donde:
- el agente nucleante está presente en el masterbatch de agente nucleante en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% p/p; y
 - la resina de hidrocarburo está presente en el masterbatch de resina de hidrocarburo en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p.
- [0035] En otro aspecto, la presente invención proporciona un kit que comprende la mezcla de agente nucleante como se describe en este documento y el masterbatch de resina de hidrocarburo como se describe en este documento, en donde:
- la resina de hidrocarburo está presente en el masterbatch de resina de hidrocarburo en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p.
- [0036] En otro aspecto, la presente invención proporciona un masterbatch de poliolefina de alta barrera producida por el proceso como se describe en este documento.
- [0037] Otras realizaciones de la invención divulgadas en este documento se relacionan con el uso de:
- el kit como se describe en este documento, o
 - el masterbatch de poliolefina de alta barrera como se describe en este documento,
- para formar una composición de poliolefina de alta barrera que comprende el paso de:
- mezclar el masterbatch de agente nucleante y la resina de hidrocarburo o el masterbatch de resina de hidrocarburo como se describe en este documento con una poliolefina a granel; o
 - mezclar la mezcla de agente nucleante y el concentrado de resina de hidrocarburo como se describe en este documento con una poliolefina a granel; o

mezclar el concentrado de poliolefina de alta barrera como se describe en este documento con una poliolefina a granel.

- [0038] Preferiblemente, la poliolefina a granel es polietileno a granel, tal como HDPE a granel.
- [0039] En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de poliolefina de alta barrera producida de acuerdo con la invención divulgada en este documento, en donde la composición de poliolefina de alta barrera comprende:
- el agente nucleante en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% p/p; y
 - la resina de hidrocarburo en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% p/p.
- [0040] En diversas realizaciones de la invención descrita en el presente documento, el agente nucleante y la resina de hidrocarburo están presentes en el masterbatch de HBP, o kit, o composición de HBP, o la capa de barrera en una proporción de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:200, preferiblemente de aproximadamente 1:7 a aproximadamente 1:150, más preferiblemente de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:100, incluso más preferiblemente de aproximadamente 1:15 a aproximadamente 1:50. En realizaciones preferidas, el agente nucleante y la resina de hidrocarburo están presentes en una proporción de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:200. Preferiblemente, el agente nucleante y la resina de hidrocarburo están presentes en una proporción de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:100.
- [0041] En realizaciones preferidas, tanto el HDPE como el HDPE a granel, o ambos, tienen una densidad de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 0,97 g/cm³.
- [0042] En realizaciones preferidas, el HDPE tiene un índice de flujo de fusión de aproximadamente 0,08 a 40,0 g/10 min, preferiblemente de aproximadamente 0,08 a 10,0 g/10 min.
- [0043] En otro aspecto, la presente invención proporciona una capa de barrera formada a partir de la composición de poliolefina de alta barrera como se describe en el presente documento.
- [0044] En realizaciones preferidas, el agente nucleante está presente en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 0,7% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,03% a aproximadamente 0,5% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,03% a aproximadamente 0,2% p/p, o preferiblemente de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 0,2% p/p.
- [0045] En realizaciones preferidas, la resina de hidrocarburo está presente en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 9% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 8% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 7% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente

6% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 4% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,7% a aproximadamente 3% p/p, o preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% p/p.

- [0046] En otro aspecto, la presente invención proporciona una película que comprende la capa de barrera como se describe en este documento, en donde la película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua, medida según ASTM F 1249-20, que se reduce en al menos aproximadamente un 10% con respecto a una película de espesor equivalente que no comprende la capa de barrera como se describe en este documento. En realizaciones preferidas, la película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua, medida según ASTM F 1249-20, que se reduce en al menos aproximadamente un 10%, aproximadamente un 15%, aproximadamente un 20%, aproximadamente un 25%, aproximadamente un 30%, aproximadamente un 35%, aproximadamente un 40%, aproximadamente un 45%, aproximadamente un 50%, aproximadamente un 55%, aproximadamente un 60%, aproximadamente un 65%, aproximadamente un 70%, aproximadamente un 75% o aproximadamente un 80%, con respecto a una película de espesor equivalente que no tiene la capa de barrera de la invención. En algunas realizaciones, la película es una película multicapa o monocapa.
- [0047] En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para reducir la tasa de transmisión de vapor de agua de una película, comprendiendo el método incorporar la capa de barrera como se describe en este documento en la película, en donde la película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua, medida según ASTM F 1249-20, que se reduce en al menos aproximadamente 10%, aproximadamente 15%, aproximadamente 20%, aproximadamente 25%, aproximadamente 30%, aproximadamente 35%, aproximadamente 40%, aproximadamente 45%, aproximadamente 50%, aproximadamente 55%, aproximadamente 60%, aproximadamente 65%, aproximadamente 70%, aproximadamente 75% o aproximadamente 80%, con respecto a una película de espesor equivalente que no tiene la capa de barrera como se describe en este documento.
- [0048] En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para disminuir la tasa de transmisión de vapor de agua y la tasa de transmisión de oxígeno de una película de polietileno, comprendiendo el método el paso de:
- mezclar en estado fundido una mezcla que comprende polietileno y no más del 10% en peso de una composición, en donde la composición se forma mezclando:
 - un masterbatch de agente nucleante que comprende un agente nucleante disperso homogéneamente en una poliolefina; y
 - un masterbatch de resina de hidrocarburo que comprende una resina de hidrocarburo disperso homogéneamente en una poliolefina,
 - en el que el masterbatch de resina de hidrocarburo y el masterbatch de agente nucleante se combinan en una proporción de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 60:1.

[0049] En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para disminuir la tasa de transmisión de vapor de agua y la tasa de transmisión de oxígeno de una película de polietileno, comprendiendo el método el paso de:

mezclar en estado fundido una mezcla que comprende no menos del 9% en peso de un polietileno y no más del 10% en peso de una composición, en donde la composición se forma mezclando:

un masterbatch de agente nucleante que comprende un agente nucleante homogéneamente disperso en una poliolefina; y

una resina de hidrocarburo que tiene un peso molecular inferior al del polietileno,

en donde la resina de hidrocarburo y el masterbatch de agente nucleante se combinan en una proporción de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 60:1.

[0050] En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para disminuir la tasa de transmisión de vapor de agua y la tasa de transmisión de oxígeno de una película de polietileno, comprendiendo el método el paso de:

mezclar en estado fundido una mezcla que comprende no menos del 90% en peso de un polietileno y no más del 10% en peso de una composición, comprendiendo la composición:

un agente nucleante disperso homogéneamente en una poliolefina; y

un masterbatch de resina de hidrocarburo que comprende una resina de hidrocarburo disperso homogéneamente en una poliolefina,

en donde el masterbatch de resina de hidrocarburo y el agente nucleante se combinan en una proporción de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1.

[0051] En otro aspecto, la invención proporciona una composición preparada mezclando en estado fundido un masterbatch de agente nucleante que comprende un agente nucleante disperso homogéneamente en una poliolefina; y una resina de hidrocarburo, en donde la resina de hidrocarburo y el masterbatch de agente nucleante se combinan en una proporción de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 60:1.

[0052] En realizaciones preferidas, la invención proporciona un efecto sinérgico entre el agente nucleante y la resina de hidrocarburo al menos un 5% mayor que el efecto aditivo del agente nucleante y la resina de hidrocarburo, preferiblemente al menos un 10% mayor, un 15% mayor, un 20% mayor, un 25% mayor, un 30% mayor, un 35% mayor, un 40% mayor, un 45% mayor o un 50% mayor.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0053] La Figura 1 es un gráfico que muestra las tasas de transmisión de vapor de agua (WVTR), normalizadas para el espesor, para películas de acuerdo con las realizaciones de la presente

invención, así como películas comparativas producidas utilizando métodos alternativos, como se describe en la Tabla 1.

[0054] La Figura 2 muestra diagramas esquemáticos de realizaciones no limitantes de la presente invención:

- (a) el uso de un mezclador de fusión para mezclar una mezcla de poliolefina y agente nucleante (NA) para producir un masterbatch de agente nucleante (NA MB);
- (b) el uso de un mezclador de fusión para mezclar poliolefina y resina de hidrocarburo (HCR) para producir un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB);
- (c) el uso de un mezclador de fusión para mezclar la NA MB de la Figura 2(a) y la HCR MB de la Figura 2(b) para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB).
- (d) el uso de un mezclador de fusión para mezclar la mezcla de NA, HCR y poliolefina para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB).

[0055] La Figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de la presente invención en la que se utiliza un mezclador de fusión para mezclar HBP MB y HDPE a granel para producir una composición de poliolefina de alta barrera (HBP).

[0056] La Figura 4 es un diagrama esquemático de una realización de la presente invención en la que se utiliza un mezclador de fusión para mezclar NA MB, HCR o HCR MB y HDPE a granel para producir una composición de HBP adecuada para formar una capa de barrera.

[0057] La Figura 5 muestra un mezclador de fusión representativo en forma de una extrusora de doble tornillo que se puede utilizar para preparar una o más de las composiciones de masterbatch y composiciones de HBP como se describe en este documento. Como se muestra, los componentes que se van a mezclar en estado fundido se pueden introducir a través del puerto 1. El componente HCR se puede añadir a través de un alimentador de brazo lateral a través de los puertos 2 y 3. El escape de sustancias volátiles o gaseosas se dirige opcionalmente a través de los puertos 4 y 5.

[0058] La Figura 6 es un gráfico que muestra el efecto sobre la tasa de transmisión de vapor de agua de diferentes métodos de mezcla, mientras se utilizan las mismas cantidades de agente nucleante y resina de hidrocarburo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

[0059] Tal como se utiliza en el presente documento, las formas singulares 'un', 'una' y 'el' designan tanto el singular como el plural, a menos que se indique expresamente que designan únicamente el singular.

[0060] Tal como se utiliza en el presente documento, el término 'aproximadamente' y el uso de rangos en general, ya sea calificados o no por el término 'aproximadamente', significa que el número comprendido no se limita al número exacto establecido en el presente documento, y

tiene la intención de referirse a valores sustancialmente dentro del rango citado sin alejarse del alcance de la invención. Tal como se utiliza en el presente documento, las personas con conocimientos ordinarios en la materia entenderán que 'aproximadamente' permite variaciones pequeñas o no sustanciales que reflejan el nivel apropiado de precisión según el contexto en el que se utiliza. Si hay usos del término que no son claros para las personas con conocimientos ordinarios en la materia dado el contexto en el que se utiliza, 'aproximadamente' significará hasta más o menos el 10% del término en particular.

- [0061] El término "barrera" como se utiliza en este documento con referencia a un material tal como una capa, indica que el material controla la permeación de una o más moléculas o compuestos, que pueden ser gaseosos, vapor o líquido, incluyendo, pero no limitado a oxígeno y vapor de agua.
- [0062] Como se utiliza en este documento, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye" o términos similares pretenden significar una inclusión no exclusiva, de modo que un método, proceso, sistema, producto, composición o aparato que comprende una lista de números enteros no incluye esos números enteros únicamente, sino que también puede incluir otros números enteros no enumerados.
- [0063] Como se utiliza en este documento, el término "que consiste en" es un término exclusivo y significa que consiste únicamente en.
- [0064] Como se utiliza en este documento, el término "que consiste esencialmente en" significa que se pueden incluir números enteros distintos de los enumerados que no alteran ni influyen materialmente en las propiedades o la función del método, proceso, sistema, producto, composición o aparato.
- [0065] Todos los porcentajes (%) a los que se hace referencia en el presente documento son porcentajes en peso (p/p), a menos que se indique lo contrario.
- [0066] Los pesos moleculares de los polímeros a los que se hace referencia en el presente documento son pesos moleculares promedio en peso (PM), a menos que se indique lo contrario.
- [0067] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "masterbatch" se refiere a una composición concentrada o premezclada de un aditivo particular o una mezcla de aditivos en la que los componentes se dispersan (preferiblemente para lograr una dispersión sustancialmente homogénea) dentro de un material portador. En el contexto de la presente memoria descriptiva, el material portador es una poliolefina.
- [0068] Como se utiliza en el presente documento, el término "poliolefina" se refiere a polímeros de monómeros de olefina. La poliolefina puede ser un homopolímero o un copolímero. Una poliolefina "homopolímera" se refiere a un polímero que consiste sustancialmente (es decir, al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso) en una olefina y, por lo tanto, un homopolímero preferiblemente comprende

predominantemente dicha olefina. Una poliolefina "copolímera" se refiere a un polímero que se forma a partir de la copolimerización de una olefina y al menos otra olefina. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas incluyen polietileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLLDPE), etileno-acetato de vinilo (EVA) y plastómeros.

- [0069] Como se utiliza en el presente documento, el término "polietileno de alta densidad a granel" ("HDPE a granel") se refiere al HDPE en el que se mezclan las composiciones de masterbatch para formar la composición HBP.
- [0070] Como se utiliza en el presente documento, el término "composición HBP" comprende agente nucleante y resina de hidrocarburo y se refiere a la mezcla producida cuando el HDPE a granel se mezcla o combina con el masterbatch HBP, o con el masterbatch nucleante y las composiciones de masterbatch de resina de hidrocarburo.
- [0071] Como se utiliza en el presente documento, el término "película" puede referirse a un material sustancialmente plano de cualquier espesor. En algunas realizaciones, una película como la descrita en el presente documento puede ser un material sustancialmente plano que tiene un espesor promedio de no más de aproximadamente 500 μm , por ejemplo, de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 500 μm , preferiblemente de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 25 μm a aproximadamente 100 μm , o de aproximadamente 30 μm a aproximadamente 80 μm , o de aproximadamente 35 μm a aproximadamente 70 μm , o de aproximadamente 40 μm a aproximadamente 60 μm . Las películas de la invención pueden ser películas monocapa o multicapa, por ejemplo, en forma de una lámina o banda sustancialmente plana. También se contemplan películas de la invención en forma de disposiciones o formas no planas, por ejemplo, la película puede comprender una capa o capas en un artículo que se forma mediante un proceso de moldeo, como moldeo por soplado o moldeo por inyección. El moldeo por inyección se puede utilizar para preparar piezas y carcasas, como pistolas de calafateo y cartuchos de sellador, y para el moldeo por soplado de recipientes, como botellas.
- [0072] Como se utiliza en el presente documento, el término "capa" se refiere a un componente de película discreto, que tiene una composición sustancialmente uniforme. Para una película monocapa, los términos "película" y "capa" serían sinónimos. Una "capa" o "capa de barrera" también puede tener la forma de disposiciones o formas no planas.
- [0073] Como se utiliza en el presente documento, el término "multicapa" se refiere a una pluralidad de capas en una única estructura de película. Las capas se pueden unir entre sí mediante cualquier medio convencional conocido en la técnica (por ejemplo, coextrusión, laminación, recubrimiento o una combinación de los mismos).
- [0074] Como se utiliza en el presente documento, el término "sustancialmente" significa en gran medida o de manera significativa, predominantemente o principalmente. Es decir, el término

sustancialmente se utiliza para calificar que puede haber una ligera variación de modo que un parámetro, medida, condición o característica no sea absoluta o sea ligeramente inferior al 100% (por ejemplo, 90%, 95%, 98%, 99%), o pueda tener ligeras variaciones inmatrimales.

- [0075] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "efecto sinérgico" se refiere a un efecto o resultado, cuando se produce por dos o más componentes, que es mayor que los efectos aditivos de cada componente individual cuando se utiliza por separado. Por ejemplo, la combinación sinérgica de una resina de hidrocarburo y un agente nucleante cuando se utiliza para preparar una capa de barrera de acuerdo con la invención divulgada en el presente documento mejora las propiedades de barrera de la capa de barrera en una medida que es mayor que la suma o el efecto acumulativo de las mejoras resultantes de o atribuibles al uso de la resina de hidrocarburo y el agente nucleante.
- [0076] Como se utiliza en el presente documento, el término "compuesto fundido" o "mezclado fundido" se refiere a un proceso de mezcla de dos o más componentes para formar un compuesto o composición, típicamente en el que una o más de las propiedades, tales como rigidez, resistencia a la perforación o al desgarro, propiedades reológicas tales como índice de fluidez, relación de fluidez, viscosidad compleja, procesabilidad, fluidez, cristalinidad, permeabilidad, porosidad, etc., se alteran en el compuesto o composición resultante. Los expertos en la materia apreciarán que estas propiedades se pueden medir o analizar directa o indirectamente durante el proceso de compuesto fundido o mezclado fundido, lo que permite ajustar los parámetros de mezclado (tales como tiempo de residencia, temperatura, intensidad de energía de mezclado, entrada de energía específica, tasas de rendimiento, etc.) durante el mezclado para obtener las propiedades deseadas, o para detener el mezclado una vez que se obtienen las propiedades deseadas.
- [0077] Como se utiliza en el presente documento, el término "homogéneo", cuando se refiere a una composición, indica que los componentes dentro de la composición están distribuidos de manera sustancialmente uniforme en toda la composición. La homogeneidad también puede referirse a la dispersión o distribución de componentes dentro de diferentes fases, por ejemplo, fases cristalinas y amorfas, así como a la interfaz e interacción entre diferentes fases entre sí. Preferiblemente, la homogeneidad se efectúa mediante mezcla dinámica en estado fundido, mezcla por cizallamiento y por extensión efectuada a través de técnicas tales como la composición de doble husillo, la composición de un solo husillo, la molienda de dos rodillos y similares.

Abreviaturas

- [0078] Las siguientes abreviaturas utilizadas en esta memoria descriptiva tienen los siguientes significados:
- [0079] 'NA' se refiere a 'agente nucleante'.
- [0080] 'MB' se refiere a 'masterbatch'.

- [0081] 'HCR' se refiere a 'resina de hidrocarburo'.
- [0082] 'HHCR' se refiere a 'resinas de hidrocarburo hidrogenadas'.
- [0083] 'HBP' se refiere a 'poliolefina de alta barrera'.
- [0084] 'HDPE' se refiere a 'polietileno de alta densidad'.
- [0085] 'MFI' se refiere a 'índice de flujo de fusión'.
- [0086] 'MFR' se refiere a 'coeficiente de flujo de fusión'.
- [0087] 'OTR' se refiere a 'tasa de transmisión de oxígeno'.
- [0088] 'WVTR' se refiere a 'tasa de transmisión de vapor de agua'.

Descripción de Realizaciones

- [0089] La presente invención se refiere en general a procesos de preparación de películas que tienen propiedades de barrera. La invención se basa en el sorprendente hallazgo de que una poliolefina, tal como, por ejemplo, polietileno, que comprende una mezcla de agente nucleante y concentraciones relativamente bajas de resina de hidrocarburo (en particular, concentraciones inferiores a una concentración umbral considerada esencial en la técnica anterior), puede lograr propiedades de barrera adecuadas o mejoradas equilibradas con buenas propiedades mecánicas y procesabilidad.
- [0090] En particular, se ha descubierto que la resina de hidrocarburo y el agente nucleante pueden actuar sinérgicamente para mejorar las propiedades de barrera, incluyendo una o más de las propiedades descritas en este documento, tales como la tasa de transmisión de vapor de agua, la tasa de transmisión de oxígeno, las propiedades reológicas, la procesabilidad, etc., de una capa de barrera que contiene estos componentes. Es decir, la combinación de resina de hidrocarburo y agente nucleante de acuerdo con la presente invención puede mejorar las propiedades de barrera de una capa de barrera más que una suma o efecto acumulativo de la resina de hidrocarburo y el agente nucleante.
- [0091] El efecto sinérgico se encontró sorprendentemente modificando los parámetros de mezcla del proceso de composición en estado fundido o de mezcla en estado fundido, al mezclar la resina de hidrocarburo con una poliolefina, al mezclar el agente nucleante con una poliolefina, al mezclar la resina de hidrocarburo y el agente nucleante junto con una poliolefina, o al mezclar un masterbatch que comprende tanto resina de hidrocarburo como agente nucleante con una resina a granel, o dos masterbatch separados, es decir, un masterbatch de agente nucleante y un masterbatch de resina de hidrocarburo. En una realización preferida, el efecto sinérgico se logra mezclando un masterbatch que comprende un agente nucleante y resina de hidrocarburo, o dos masterbatch separados que comprenden resina de hidrocarburo y agente nucleante, respectivamente, con una resina a granel. En realizaciones preferidas, uno o más parámetros de mezcla tales como tiempo de residencia, temperatura, intensidad de

energía de mezcla, entrada de energía específica y tasas de rendimiento se pueden modificar para efectuar una dispersión suficientemente homogénea para conferir un efecto sinérgico entre la resina de hidrocarburo y el agente nucleante. Preferentemente, la modificación del tiempo de residencia del proceso de mezcla o de composición en estado fundido permite la formación de una dispersión suficientemente homogénea para conferir un efecto sinérgico.

- [0092] Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que la resina de hidrocarburo (preferiblemente resina de hidrocarburo hidrogenada) dispersada en una poliolefina, tal como polietileno, preferiblemente HDPE, puede ayudar a hacer que la fase amorfa de la poliolefina sea menos permeable a elementos tales como oxígeno y vapor de agua, al mismo tiempo que mejora la dispersión de la fase cristalina dentro del polímero modificando las propiedades reológicas del polímero de modo que sea más adecuado para la relajación de la fusión durante los procesos de extrusión y moldeo, lo que facilita propiedades de barrera mejoradas si la resina ha sido nucleada de manera efectiva. De esta manera, la resina de hidrocarburo puede aumentar así la acción del agente nucleante en la poliolefina y así ayudar a reducir aún más la permeabilidad de oxígeno y/o vapor de agua, y más allá de un efecto aditivo o acumulativo, es decir, para producir el efecto sinérgico. Basándose en el entendimiento convencional de que la resina de hidrocarburo se limita a dispersarse en la fase amorfa y afectarla, limitando así cualquier efecto sobre la fase cristalina y el agente nucleante disperso en ella, la presente invención proporciona un resultado inesperado, que demuestra un efecto sinérgico que no se enseñaba ni sugería en la técnica anterior.
- [0093] Los expertos en la materia podrán identificar cuándo se ha logrado un grado apropiado de homogeneidad utilizando técnicas rutinarias, por ejemplo, midiendo una o más de las propiedades físicas de la composición durante o después del proceso de combinación o mezclado en estado fundido. Además, los expertos en la materia pueden modificar uno o más de los parámetros de mezclado para lograr una homogeneidad en la composición que sea suficiente para conferir el efecto sinérgico de la presente invención. Los parámetros ejemplares incluyen, por ejemplo, tiempo de residencia, entrada de energía de mezclado, temperatura de fundido y tiempo de mezclado, entre otros. Los expertos en la materia entenderán cómo los parámetros tales como entrada de energía de mezclado, temperatura de fundido y tiempo de mezclado se correlacionan con el logro de homogeneidad en el mezclador de fundido.
- [0094] Al implementar la invención, el experto en la materia puede tomar muestras a intervalos relevantes durante el transcurso de una etapa de combinación/mezclado para determinar si los parámetros de combinación/mezclado (por ejemplo, tiempo de residencia) son suficientes para conferir el efecto sinérgico deseado. Por ejemplo, el experto en la materia puede comparar la WVTR de una película preparada a partir de una muestra extraída durante el proceso de combinación para determinar si se ha alcanzado un umbral deseado de una propiedad. Si no es así, el proceso de combinación puede continuar hasta que una muestra posterior confirme que se ha alcanzado la propiedad deseada (por ejemplo, WVTR, OTR, reología, etc.). Preferiblemente, el proceso de combinación/mezclado continuará hasta que

una muestra muestre que la WVTR y/o la OTR reflejan un efecto sinérgico, en lugar de aditivo, atribuible a la NA y la HCR.

- [0095] Las realizaciones preferidas descritas en el presente documento se refieren al uso de un agente nucleante y una resina de hidrocarburo en proporciones y/o cantidades definidas. En algunas realizaciones, el efecto sinérgico es al menos 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% o 50% mayor que el efecto acumulativo de la resina de hidrocarburo y el agente nucleante cuando se utilizan por separado.
- [0096] Ventajosamente, el proceso de preparación de composiciones de masterbatch puede facilitar una dispersión sustancialmente homogénea del agente nucleante mientras se utilizan cantidades o concentraciones reducidas de resina de hidrocarburo (por ejemplo, concentraciones de HCR inferiores al 10% p/p) para lograr propiedades mejoradas de la película de barrera, cuando se utilizan dichas composiciones de masterbatch, tales como una WVTR más baja, equilibrada con buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia a la perforación y al desgarro. Esto contrasta con la comprensión convencional en la técnica de que se requieren concentraciones relativamente altas de HCR de al menos aproximadamente 10%–20% p/p para lograr un rendimiento WVTR adecuado, por ejemplo, una disminución de aproximadamente 30% en WVTR, en una película típica.
- [0097] En realizaciones preferidas, la presente invención se relaciona con procesos de preparación de composiciones de mezcla maestra que comprenden una mezcla sustancialmente homogénea de ingredientes componentes. En realizaciones adicionales, la invención se relaciona con el uso de dichas composiciones de mezcla maestra para formar una composición de poliolefina de alta barrera (HBP), y el uso de la composición de HBP para formar una capa de HBP en una película de poliolefina.
- [0098] La tecnología de mezcla maestra es una técnica particularmente eficaz para preparar una capa de poliolefina de alta barrera (HBP) de acuerdo con la presente invención. Ventajosamente, el uso de la tecnología de masterbatch para preparar una capa de barrera en una película puede proporcionar uno o más beneficios, como por ejemplo, una dispersión mejorada del agente nucleante y/o resina de hidrocarburo en poliolefinas, como HDPE, mejorando las características cristalinas de la capa de barrera resultante y facilitando la eficacia de los procesos de composición, mezcla en estado fundido y/o extrusión.
- [0099] En realizaciones preferidas, los procesos de preparación de composiciones de masterbatch, como se describe en este documento, pueden proporcionar una nucleación efectiva y sustancialmente homogénea de una poliolefina, tal como HDPE, incluso cuando se introduce resina de hidrocarburo al mismo tiempo. En realizaciones adicionales, se proporciona un proceso para preparar: una composición de masterbatch que comprende tanto un agente de nucleación como una resina de hidrocarburo al mismo tiempo, o un masterbatch de agente de nucleación y un masterbatch de hidrocarburo separadas para usarse de manera simultánea o secuencial. Dichos procesos pueden equilibrar la cantidad requerida de cada componente

mientras se mantienen los requisitos de procesabilidad adecuados en dichas mezclas madre. Cuando se usan dichas mezclas madre para la formación de la capa de barrera, una película que comprende la capa de barrera puede lograr propiedades de barrera significativamente mejoradas mientras se mantienen buenas propiedades mecánicas.

[00100] En consecuencia, en realizaciones preferidas, dichos procesos de preparación de mezclas madre y su uso en métodos de preparación de capas y películas de barrera pueden proporcionar una viabilidad de costos generales en la producción. Ventajosamente, las realizaciones de la presente invención proporcionan componentes mezclados en cantidades o proporciones seleccionadas que pueden lograr una dispersión sustancialmente homogénea o uniforme de resina de hidrocarburo y agente nucleante en una poliolefina, tal como HDPE. En otras realizaciones, dichos procesos de preparación de mezclas madre y sus métodos de uso en la preparación de capas de barrera pueden reducir ventajosamente la cantidad de resina de hidrocarburo requerida para proporcionar la resistencia de capa de barrera deseada, particularmente con respecto a WVTR, mientras que aún se conservan buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia a la perforación y al desgarro. Una reducción en la cantidad o concentración de resina de hidrocarburo puede reducir el costo de fabricación general, lo que proporciona una ventaja comercial significativa.

[00101] La Resistencia al Desgarro (en direcciones de máquina y transversal) es la capacidad de la película para soportar la extensión de un defecto o una hendidura en la película. Es una propiedad importante en muchas aplicaciones de película. Debido a los efectos de orientación, las películas mal hechas pueden tener la tendencia indeseable a partirse fácilmente una vez que se inicia un defecto o una hendidura en la película. La resistencia al desgarro, o más específicamente la resistencia a la propagación del desgarro, se mide comúnmente por medio de un péndulo en la prueba de Elmendorf tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. Esta prueba mide la energía requerida para propagar un desgarro formado como una pequeña hendidura en la muestra de película.

[00102] La resistencia a la perforación implica la capacidad de la película para resistir daños y perforaciones de protuberancias y estructuras puntiagudas que tienden a inducir áreas de alta tensión en el material. La propiedad se mide típicamente por la energía de perforación, que es una medida de la fuerza o energía máxima requerida para penetrar un material. Este tipo de tensión biaxial se observa en películas de envasado cuando se envasan protuberancias duras como alimentos secos granulados como cereales y alimentos para mascotas, y verduras congeladas.

[00103] Otras realizaciones descritas en este documento permiten ventajosamente que la resina de hidrocarburo se use en cantidades reducidas (por ejemplo, menos del 10% p/p) de lo que se creía necesario anteriormente en la técnica anterior, mientras que aún se conservan o mejoran las propiedades de la capa de barrera resultantes.

[00104] En realizaciones preferidas, los procesos de acuerdo con la presente invención mejoran la dispersión del agente nucleante y/o resina de hidrocarburo dentro de la(s) composición(es) de

masterbatch y/o junto con HDPE a granel en la composición de poliolefina de alta barrera resultante, mejorando de este modo las características cristalinas de la capa de barrera resultante.

- [00105] En realizaciones preferidas, los procesos de la invención pueden comprender un tiempo de residencia prolongado en un mezclador de fusión, que incluye una extrusora de doble tornillo o una extrusora de un solo tornillo.
- [00106] En una o más realizaciones, la invención utiliza métodos efectivos de mezcla en fusión o composición en fusión de uno o más de los siguientes: resina de hidrocarburo, agente nucleante, HCR MB, NA MB o HBP MB con HDPE a granel. En realizaciones preferidas, la tecnología de masterbatch se puede utilizar para producir una dispersión sustancialmente homogénea o uniforme de resina de hidrocarburo y/o agente nucleante en una poliolefina, tal como HDPE. En realizaciones preferidas, la tecnología de masterbatch puede utilizarse para producir una dispersión sustancialmente homogénea o uniforme de resina de hidrocarburo y/o agente nucleante en HDPE a granel en la composición de poliolefina de alta barrera resultante, para producir una capa de barrera. El uso de la tecnología de masterbatch de acuerdo con la invención permite inesperadamente producir películas de barrera que tienen una WVTR reducida que comprenden una concentración relativamente baja de resina de hidrocarburo.
- [00107] Ventajosamente, cuando se preparan capas de barrera para su uso en una película hecha utilizando composiciones maestras, los procesos para preparar composiciones de masterbatch como se describe en este documento pueden conferir a la película una tasa de transmisión de vapor de agua de no más de aproximadamente $4 \text{ g/m}^2/\text{día}$ medida a aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa externa.
- [00108] En una o más realizaciones, una composición de HBP adecuada para formar una capa de barrera se puede preparar mediante la combinación en estado fundido de un HCR MB y un NA MB en HDPE a granel en un aparato de extrusión adecuado para formar la composición de HBP. Las cantidades de HCR MB y NA MB se pueden seleccionar para lograr una relación deseada de HCR y NA en la capa de barrera. El aparato de extrusión puede comprender una extrusora de un solo paso o de múltiples pasos, preferiblemente una extrusora de un solo paso. En realizaciones preferidas, el aparato de extrusión es una extrusora de doble tornillo.
- [00109] Al mezclar el agente nucleante y/o la resina de hidrocarburo con una poliolefina, como HDPE, para formar un masterbatch, el agente nucleante o la resina de hidrocarburo, respectivamente, se pueden incorporar directamente durante el procesamiento. Por lo tanto, el uso de un masterbatch elimina la necesidad de pasos de combinación separados para incorporar el agente nucleante o la resina de hidrocarburo en el HDPE a granel. Debido a consideraciones económicas, es preferible lograr una concentración deseable de HCR y/o NA en el masterbatch sin comprometer la capacidad del masterbatch de mezclarse uniformemente en el HDPE a granel durante la mezcla en estado fundido y/o el proceso de extrusión. En realizaciones preferidas, es deseable lograr un contenido de HCR lo más alto

posible en el masterbatch, mientras se equilibran las propiedades deseadas y el costo de la composición de HBP resultante.

[00110] Se sabe que los agentes nucleantes son generalmente difíciles de dispersar directamente en HDPE debido a su miscibilidad relativamente pobre. El uso de tecnología de masterbatch para dispersar previamente el agente nucleante en una resina portadora, por ejemplo, una poliolefina como HDPE, como un concentrado para producir una dispersión sustancialmente homogénea del agente nucleante en el masterbatch, es una ventaja adicional de la presente invención, particularmente cuando el masterbatch del agente nucleante se mezcla con un masterbatch de resina de hidrocarburo para formar un masterbatch de HBP, que luego se puede mezclar posteriormente con HDPE a granel para formar una composición de HBP útil para formar una capa de barrera o una película que comprende la capa de barrera. Ventajosamente, el uso de un masterbatch puede permitir que una pequeña cantidad de NA se disperse dentro de la resina portadora de una manera conveniente y controlable.

Tecnología de masterbatch

[00111] El término "masterbatch" como se utiliza en este documento con referencia al agente nucleante (NA) o resina de hidrocarburo (HCR), o combinación de NA y HCR, se refiere a una composición que contiene una concentración relativamente alta de NA, HCR, o combinación de NA y HCR, en una resina de poliolefina, preferiblemente resina de polietileno, y más preferiblemente HDPE.

[00112] Normalmente, un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB) puede comprender de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 80% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 70% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 60% p/p, o aproximadamente 10% a aproximadamente 70% p/p, o aproximadamente 15% a aproximadamente 65% p/p, o aproximadamente 20% a aproximadamente 60% p/p, o aproximadamente 5% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 7,5% a aproximadamente 45% p/p, o aproximadamente 10% a aproximadamente 40% p/p, o aproximadamente 30% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 25% a aproximadamente 55% p/p, de un HCR, siendo el resto resina de poliolefina y opcionalmente uno o más aditivos convencionales como se describe en este documento.

[00113] Normalmente, un masterbatch de agente nucleante (NA MB) puede comprender de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 15% p/p, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 15% p/p, o de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 10% p/p, de un agente nucleante, siendo el resto resina de poliolefina y opcionalmente uno o más aditivos convencionales como se describe en este documento.

[00114] Dependiendo de la escala, una cantidad apropiada (por ejemplo, una parte o la totalidad) del NA MB y/o HCR MB se puede mezclar con HDPE a granel para dar una cantidad o concentración deseada de agente nucleante y/o resina de hidrocarburo en un masterbatch de HBP o composición de HBP resultante.

[00115] Una ventaja de la presente invención es que puede permitir la adición de pequeñas cantidades de agente nucleante y/o resina de hidrocarburo al HDPE a granel durante un proceso de extrusión de tal manera que se logre una mezcla homogénea, lo que preferiblemente da como resultado propiedades de barrera mejoradas. En consecuencia, las realizaciones de la presente invención se refieren a:

un proceso para preparar una composición de masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) que comprende un agente nucleante y una resina de hidrocarburo en un portador de poliolefina, preferiblemente resina de HDPE;

un proceso para preparar un masterbatch de agente nucleante (NA MB) que comprende un agente nucleante en un portador de poliolefina, preferiblemente resina de HDPE, y un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB), que comprende una resina de hidrocarburo en un portador de poliolefina, preferiblemente resina de HDPE;

un proceso para preparar una composición de HBP MB formada por mezcla en estado fundido de NA MB y HCR MB como se describe en este documento, o por mezcla en estado fundido de NA y HCR con un portador de poliolefina, preferiblemente resina de HDPE, en donde el proceso proporciona una dispersión sustancialmente homogénea de componentes en el masterbatch resultante.

[00116] La(s) composición(es) de masterbatch preparada(s) de acuerdo con estos procesos se pueden mezclar con la resina de HDPE a granel que se utiliza para formar la capa de barrera. Por lo tanto, el portador de poliolefina en la(s) composición(es) de masterbatch también se mezcla con la resina de HDPE a granel.

[00117] En realizaciones preferidas, el portador de poliolefina se selecciona para proporcionar una viscosidad resultante en la(s) composición(es) de masterbatch que sea menor o aproximada a la viscosidad del HDPE a granel, preferiblemente para facilitar la mezcla entre la(s) composición(es) de masterbatch y el HDPE a granel.

[00118] En otra realización, el portador de poliolefina en el masterbatch de agente nucleante tiene una viscosidad menor que la del HDPE a granel. En una realización adicional, el portador de poliolefina en el masterbatch de agente nucleante es HDPE que tiene un MFI más alto que el del HDPE a granel.

[00119] En otras realizaciones, el portador de poliolefina en el masterbatch de resina de hidrocarburo tiene una viscosidad mayor o similar a la del HDPE a granel. En realizaciones adicionales, el

portador de poliolefina en el masterbatch de resina de hidrocarburo es HDPE que tiene un MFI más bajo o similar al del HDPE a granel.

[00120] El suministro del agente nucleante y la resina de hidrocarburo a través de un masterbatch puede ser particularmente ventajoso ya que puede facilitar una dispersión más uniforme de las cantidades deseadas de agente nucleante y/o resina de hidrocarburo en la composición HBP final. Además, el suministro del agente nucleante y/o resina de hidrocarburo a través de un masterbatch también puede mejorar ventajosamente las características cristalinas de la capa de barrera resultante. El suministro del agente nucleante y/o resina de hidrocarburo a través de un masterbatch también puede facilitar ventajosamente la eficacia de los procesos de composición, mezcla en estado fundido y/o extrusión para formar la capa de barrera, al tiempo que se conservan buenas propiedades mecánicas. En realizaciones preferidas, los inventores han desarrollado procesos para preparar composiciones de masterbatch y métodos que utilizan dichos concentrados de color preparados para formar capas de barrera, que tienen una o más propiedades ventajosas. Por ejemplo, procesabilidad mejorada, propiedades mecánicas, como rigidez, costos de producción reducidos, debido a los niveles relativamente bajos de HCR utilizados.

Masterbatch de NA

[00121] Otra realización de la invención se refiere a un proceso para preparar un masterbatch de agente nucleante (MB de NA) y la MB de NA resultante.

[00122] Preferiblemente, el proceso proporciona una dispersión sustancialmente homogénea de componentes en la mezcla maestra resultante.

[00123] En una realización más preferida, el masterbatch de agente nucleante comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 15% p/p, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 20% p/p, por ejemplo, de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, de agente nucleante.

[00124] En una o más realizaciones, el masterbatch de agente nucleante puede comprender de aproximadamente 0,1% p/p a aproximadamente 1% p/p, o de aproximadamente 1% p/p a aproximadamente 3% p/p, o de aproximadamente 3% p/p a aproximadamente 5% p/p, o de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 7% p/p, o de aproximadamente 7% p/p a aproximadamente 8% p/p, o de aproximadamente 8% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 12% p/p, o de aproximadamente 12% p/p a aproximadamente 14% p/p, o de aproximadamente 14% p/p a aproximadamente 16% p/p, o de aproximadamente 16% p/p a aproximadamente 18% p/p, o de aproximadamente 18% p/p a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 20% p/p, p/p a aproximadamente 22% p/p, o de aproximadamente 22% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, de agente nucleante.

[00125] En otra realización, la invención se refiere a un proceso que comprende mezclar una mezcla de agente nucleante que comprende un agente nucleante con un portador de poliolefina, preferiblemente polietileno, para formar un masterbatch de agente nucleante. Más preferiblemente, el polietileno es polietileno de alta densidad (HDPE).

[00126] Preferiblemente, la mezcla de agente nucleante comprende el agente nucleante y poliolefina, preferiblemente un polietileno. El polietileno puede ser un polvo de polietileno. En una realización preferida, el agente nucleante puede mezclarse en seco con polvo de polietileno para formar la mezcla de agente nucleante.

[00127] Preferiblemente, la mezcla de agente nucleante comprende uno o más componentes aditivos como se describe en este documento.

[00128] Otra realización de la invención se refiere a un masterbatch de agente nucleante producida mediante el proceso descrito en el presente documento.

[00129] Preferiblemente, el masterbatch de agente nucleante comprende uno o más componentes aditivos como se describe en el presente documento.

[00130] Una realización representativa se ilustra en la Figura 2(a).

Masterbatch de HCR

[00131] En otra realización, la invención se refiere a un proceso para preparar un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB), y la HCR MB resultante.

[00132] En una o más realizaciones preferidas, la invención se refiere a un proceso que comprende mezclar una resina de hidrocarburo con un portador de poliolefina, preferiblemente polietileno de alta densidad (HDPE), para formar un masterbatch de resina de hidrocarburo.

[00133] Preferiblemente, el proceso proporciona una dispersión sustancialmente homogénea de componentes en el masterbatch resultante.

[00134] En una o más realizaciones preferidas, el masterbatch de resina de hidrocarburo comprende de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p, preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 70% p/p, más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% p/p, incluso más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 50% p/p, de una resina de hidrocarburo.

[00135] En una o más realizaciones, el masterbatch de resina de hidrocarburo puede comprender de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 15% p/p, o de aproximadamente 15% p/p a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 30% p/p a aproximadamente 35% p/p, o de aproximadamente 35% p/p a aproximadamente 40% p/p, o de aproximadamente 40% p/p

a aproximadamente 45% p/p, o de aproximadamente 45% p/p a aproximadamente 50% p/p, o de aproximadamente 50% p/p a aproximadamente 55% p/p, o de aproximadamente 55% p/p a aproximadamente 60% p/p, o de aproximadamente 60% p/p a aproximadamente 65% p/p, o de aproximadamente 65% p/p a aproximadamente 70% p/p, o de aproximadamente 70% p/p a aproximadamente 80% p/p, de resina de hidrocarburo.

[00136] Preferiblemente, el masterbatch de resina de hidrocarburo comprende uno o más componentes aditivos como se describe en este documento.

[00137] Otra realización de la invención se refiere a un masterbatch de resina de hidrocarburo producida por el proceso como se describe en este documento.

[00138] Una realización representativa de este aspecto se ilustra en la Figura 2(b).

Masterbatch de HBP

[00139] En otras realizaciones, la invención se refiere a un proceso para preparar una composición de masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP), que se puede utilizar para formar una capa de barrera en una película.

[00140] Un masterbatch de HBP (HBP MB) se refiere a una composición concentrada que comprende un agente nucleante y resina de hidrocarburo dispersa en un portador de poliolefina, preferiblemente un polietileno. Más preferiblemente, el polietileno es polietileno de alta densidad (HDPE). En una realización, el MB HBP se puede producir mezclando un MB NA o una mezcla de NA con un MB HCR o HCR. En otra realización, el MB HBP se puede producir mezclando NA y HCR con HDPE.

[00141] En varias realizaciones, un masterbatch HBP comprende uno o más agentes nucleantes, preferiblemente un agente nucleante, una o más resinas de hidrocarburo, preferiblemente una resina de hidrocarburo, y el resto de la composición del masterbatch HBP comprende un portador de poliolefina, preferiblemente un polietileno, más preferiblemente HDPE, y opcionalmente uno o más aditivos convencionales como se describe en este documento.

[00142] Preferiblemente, el agente nucleante está presente en el masterbatch de HBP en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% p/p, o aproximadamente 0,2% a aproximadamente 25% p/p, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 25% p/p, o aproximadamente 0,2% a aproximadamente 15% p/p, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 20% p/p, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 15% p/p, o aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% p/p, o aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 10% p/p.

[00143] Preferiblemente, el HCR está presente en el masterbatch de HBP en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 80% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 70% p/p, o aproximadamente 2,5% a aproximadamente 60% p/p, o aproximadamente 10% a

aproximadamente 70% p/p, o aproximadamente 15% a aproximadamente 65% p/p, o aproximadamente 20% a aproximadamente 60% p/p, o aproximadamente 5% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 7,5% a aproximadamente 45% p/p, o aproximadamente 10% a aproximadamente 40% p/p, o aproximadamente 30% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 25% a aproximadamente 55% p/p.

[00144] En una o más realizaciones, el masterbatch de HBP puede comprender de aproximadamente 0,2% p/p a aproximadamente 2% p/p, o de aproximadamente 2% p/p a aproximadamente 4% p/p, o de aproximadamente 4% p/p a aproximadamente 6% p/p, o de aproximadamente 6% p/p a aproximadamente 8% p/p, o de aproximadamente 8% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 12% p/p, o de aproximadamente 12% p/p a aproximadamente 14% p/p, o de aproximadamente 14% p/p a aproximadamente 16% p/p, o de aproximadamente 16% p/p a aproximadamente 18% p/p, o de aproximadamente 18% p/p a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 22% p/p, o de aproximadamente 22% p/p a aproximadamente 22% p/p, p/p a aproximadamente 25% p/p, de agente nucleante.

[00145] En una o más realizaciones, el masterbatch de HBP puede comprender de aproximadamente 2,5% p/p a aproximadamente 5% p/p, o de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 15% p/p, o de aproximadamente 15% p/p a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 30% p/p a aproximadamente 35% p/p, o de aproximadamente 35% p/p a aproximadamente 40% p/p, o de aproximadamente 40% p/p a aproximadamente 45% p/p, o de aproximadamente 45% p/p a aproximadamente 50% p/p, o de aproximadamente 50% p/p a aproximadamente 60% p/p, o de aproximadamente 60% p/p a aproximadamente 70% p/p de resina de hidrocarburo.

[00146] En un aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) que comprende un agente nucleante (NA) y una resina de hidrocarburo (HCR), comprendiendo el proceso los pasos de:

- (a) mezclar una mezcla de agente nucleante que comprende un agente nucleante con una primera poliolefina para formar un masterbatch de agente nucleante (NA MB);
- (b) mezclar resina de hidrocarburo en una segunda poliolefina para formar un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB); y
- (c) mezclar el masterbatch de agente nucleante y el masterbatch de resina de hidrocarburo para formar la HBP MB.

[00147] En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) que comprende un agente nucleante (NA) y una resina de hidrocarburo (HCR), comprendiendo el método el paso de:

mezclar un masterbatch de agente nucleante o una mezcla de agente nucleante con una resina de hidrocarburo o un masterbatch de resina de hidrocarburo, y opcionalmente una

poliolefina, por ejemplo, un polietileno tal como HDPE, para formar el masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB)

[00148] Preferiblemente, la primera poliolefina es un polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00149] Preferiblemente, la segunda poliolefina es un polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00150] El paso (a) y el paso (b) pueden llevarse a cabo en cualquier orden.

[00151] Realizaciones representativas de este aspecto de la invención se ilustran en las Figuras 2(a)-2(c).

[00152] En una o más realizaciones, la relación entre el concentrado de agente nucleante y el concentrado de resina de hidrocarburo es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:100, o de aproximadamente 25:4 a aproximadamente 1:80, o de aproximadamente 50:9 a aproximadamente 1:70, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:60, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:50. Preferiblemente, la relación entre el concentrado de agente nucleante y el concentrado de resina de hidrocarburo es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:60, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:50.

[00153] En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) que comprende un agente nucleante (NA) y una resina de hidrocarburo (HCR), comprendiendo el proceso el paso de: combinar (i) una mezcla de agente nucleante que comprende un agente nucleante, (ii) resina de hidrocarburo y (iii) poliolefina para formar el HBP MB.

[00154] Preferiblemente, la poliolefina es un polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00155] Una realización representativa de este aspecto de la invención se ilustra en la Figura 2(d).

[00156] En algunas realizaciones de los aspectos anteriores, el agente nucleante y la resina de hidrocarburo están presentes en el masterbatch en una proporción de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:200, preferiblemente de aproximadamente 1:7 a aproximadamente 1:150, más preferiblemente de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:100 o de aproximadamente 1:15 a aproximadamente 1:50.

[00157] En realizaciones preferidas, la mezcla de agente nucleante comprende el agente nucleante y un portador de poliolefina, preferiblemente polietileno. El polietileno puede ser un polvo de polietileno. En realizaciones preferidas, el agente nucleante se mezcla en seco con polvo de polietileno para formar la mezcla de agente nucleante.

[00158] La primera y segunda poliolefina pueden ser iguales o diferentes. En algunas realizaciones, la primera y segunda poliolefina pueden tener el mismo o diferente MFI. En algunas realizaciones, la primera y segunda poliolefina pueden tener la misma o diferente densidad. En algunas realizaciones, la primera y/o segunda poliolefina son polietileno, preferiblemente

HDPE, en donde el HDPE es el mismo o diferente. En algunas realizaciones, la primera y segunda poliolefina son polietileno, preferiblemente HDPE, teniendo cada HDPE el mismo o diferente MFI. En algunas realizaciones, la primera y segunda poliolefina son polietileno, preferiblemente HDPE, teniendo cada HDPE la misma o diferente densidad. En realizaciones preferidas, la primera poliolefina, preferiblemente polietileno, más preferiblemente HDPE, tiene un índice de fusión más alto que la segunda poliolefina, preferiblemente polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00159] En otras realizaciones, el masterbatch HBP se puede producir mezclando un masterbatch de agente nucleante (NA MB) y una resina de hidrocarburo o masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB) como se describe en este documento.

[00160] Los aspectos de la invención también se relacionan con un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) producido por los procesos descritos en este documento.

[00161] Preferiblemente, el proceso como se describe en este documento proporciona una dispersión sustancialmente homogénea de agente nucleante y resina de hidrocarburo en el masterbatch resultante. Preferiblemente, en donde la homogeneidad es suficiente para proporcionar un efecto sinérgico entre el agente nucleante y la resina de hidrocarburo. Preferiblemente, el masterbatch HBP comprende una combinación sinérgica de un agente nucleante y una resina de hidrocarburo.

[00162] En realizaciones preferidas, la mezcla comprende mezcla en estado fundido. Preferiblemente, la mezcla en estado fundido se realiza durante un período de tiempo suficiente, por ejemplo, tiempo de residencia, para producir una dispersión sustancialmente homogénea.

[00163] En realizaciones preferidas, la mezcla se realiza con una extrusora, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo.

Preparación del masterbatch

[00164] Los masterbatches de acuerdo con la presente invención, incluyendo NA MB, HCR MB y HBP MB, se pueden preparar utilizando los procesos como se describe en este documento. Las técnicas generales y los aparatos para preparar mezclas madre son conocidos por los expertos en la materia y también se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/56806 (Eastman), cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento como referencia cruzada.

[00165] En realizaciones preferidas, las mezclas madre se forman mediante combinación en estado fundido. En una realización, el agente de nucleación y la resina de hidrocarburo se pueden combinar en estado fundido en un portador de poliolefina, como polietileno, preferiblemente HDPE, para preparar un masterbatch HBP. También se pueden utilizar técnicas de combinación en estado fundido para preparar la capa de barrera, por ejemplo, combinando en estado fundido el masterbatch HBP y el HDPE a granel.

[00166] En realizaciones preferidas, la combinación en estado fundido es la técnica utilizada para la preparación de mezclas madre, ya que mejora ventajosamente la dispersión eficaz del agente de nucleación y la resina de hidrocarburo en el portador de poliolefina, como polietileno, preferiblemente HDPE. Se prefiere una dispersión sustancialmente uniforme del agente nucleante y la resina de hidrocarburo en el portador de poliolefina, ya que los inventores han descubierto sorprendentemente que una dispersión adecuada del agente nucleante y la resina de hidrocarburo dentro de la poliolefina, preferiblemente una dispersión uniforme u homogénea, facilita las propiedades de barrera deseables. También sorprendentemente, los inventores han descubierto que se pueden lograr propiedades de barrera deseables mejoradas con proporciones bajas de resina de hidrocarburo. En otras realizaciones, se puede utilizar la mezcla en seco para la preparación del masterbatch.

[00167] Preferiblemente, el proceso como se describe en el presente documento proporciona una dispersión sustancialmente homogénea del agente nucleante y la resina de hidrocarburo en el masterbatch resultante. Preferiblemente, en donde la homogeneidad es suficiente para proporcionar un efecto sinérgico entre el agente nucleante y la resina de hidrocarburo.

[00168] En una o más realizaciones, se puede formar un masterbatch mediante la combinación en estado fundido de una cantidad seleccionada del agente nucleante y/o la resina de hidrocarburo en un portador de poliolefina, tal como polietileno, preferiblemente HDPE, en una extrusora de una sola pasada o una extrusora de múltiples pasadas, preferiblemente una extrusora de doble tornillo. En una realización ejemplar, la extrusora de doble husillo tiene temperaturas de zona de barril establecidas para proporcionar una temperatura de fusión constante de aproximadamente 150–220°C.

Composición de HB

[00169] En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir una composición de poliolefina de alta barrera (HBP) que comprende una combinación de un agente nucleante y una resina de hidrocarburo, comprendiendo el proceso: mezclar un agente nucleante (NA), una resina de hidrocarburo (HCR) y un portador de poliolefina, tal como polietileno, preferiblemente HDPE, para formar una dispersión sustancialmente homogénea utilizando las composiciones de masterbatch como se describe en este documento. Preferiblemente, en donde la homogeneidad es suficiente para proporcionar un efecto sinérgico entre el agente nucleante y la resina de hidrocarburo. Preferiblemente, la composición de HBP comprende una combinación sinérgica de un agente nucleante y una resina de hidrocarburo.

[00170] Preferiblemente, la composición de HBP comprende uno o más componentes aditivos como se describe en el presente documento.

[00171] Varias realizaciones de este aspecto se ilustran en las Figuras 2-5.

[00172] La composición de HBP resultante producida de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento puede procesarse posteriormente para formar una capa de barrera. En

el presente documento se describen técnicas para formar la capa de barrera. En una realización, la capa de barrera se forma por extrusión. Se conocen técnicas de extrusión adecuadas en la técnica y se describen técnicas representativas en el presente documento.

[00173] En una o más realizaciones, la mezcla se puede lograr mediante la combinación en estado fundido (por ejemplo, mezcla en estado fundido) de los componentes respectivos para combinar los componentes entre sí. La combinación en estado fundido se puede lograr utilizando técnicas y aparatos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, una extrusora u otro aparato de mezcla adecuado. La extrusora puede ser una extrusora de doble tornillo o una extrusora de un solo tornillo. Preferiblemente, la extrusora es una extrusora de doble tornillo.

[00174] En una o más realizaciones, se pueden mezclar cantidades o proporciones adecuadas de masterbatch de agente nucleante y masterbatch de resina de hidrocarburo con HDPE a granel mediante combinación en estado fundido. Se puede introducir una cantidad deseada de agente nucleante y resina de hidrocarburo en la composición de HBP para la combinación en estado fundido con el HDPE a granel mezclando el masterbatch de NA y el masterbatch de HCR con HDPE a granel. El masterbatch de NA se puede introducir en el HDPE a granel antes o después del masterbatch de HCR. Alternativamente, el masterbatch de NA y el masterbatch de HCR se pueden introducir simultáneamente en el HDPE a granel a la misma velocidad o a velocidades diferentes.

[00175] Se puede introducir una cantidad o proporción deseada de agente nucleante y resina de hidrocarburo en la composición de HBP para la combinación en estado fundido con el HDPE a granel añadiendo (por ejemplo, mezclando) un masterbatch de HBP que comprende agente nucleante y resina de hidrocarburo con HDPE a granel de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento.

[00176] En una o más realizaciones, la invención se refiere a un proceso para producir una composición de poliolefina de alta barrera (HBP) que comprende las etapas de:

- (a) mezclar una mezcla que comprende un agente nucleante en una primera poliolefina para formar un masterbatch de agente nucleante (NA MB);
- (b) mezclar resina de hidrocarburo en una segunda poliolefina para formar un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB);
- (c) mezclar el masterbatch de agente nucleante y el masterbatch de resina de hidrocarburo para formar un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB);
- (d) mezclar el masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) y HDPE a granel para formar la composición de poliolefina de alta barrera (HBP).

[00177] En una o más realizaciones, la invención se refiere a un proceso para producir una composición de poliolefina de alta barrera (HBP) que comprende las etapas de:

- (a) mezclar un masterbatch de agente nucleante o una mezcla de agentes nucleantes con una resina de hidrocarburo o un masterbatch de resina de hidrocarburo, y opcionalmente una poliolefina, por ejemplo, un polietileno tal como HDPE, para formar un masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB),
- (b) mezclar el masterbatch de poliolefina de alta barrera (HBP MB) y HDPE a granel para formar la composición de poliolefina de alta barrera (HBP).

[00178] Preferiblemente, el proceso como se describe en este documento proporciona una dispersión sustancialmente homogénea de agente nucleante y resina de hidrocarburo en el HBP MB. Preferiblemente, en donde la homogeneidad es suficiente para proporcionar un efecto sinérgico entre el agente nucleante y la resina de hidrocarburo.

[00179] Una realización representativa se ilustra en las Figuras 2 y 3.

[00180] En una o más realizaciones, la invención se refiere a un proceso para producir una composición de poliolefina de alta barrera (HBP) que comprende las etapas de:

- (a) mezclar una mezcla que comprende un agente nucleante en una primera poliolefina para formar un masterbatch de agente nucleante (NA MB);
- (b) mezclar resina de hidrocarburo en una segunda poliolefina para formar un masterbatch de resina de hidrocarburo (HCR MB);
- (c) mezclar el masterbatch de agente nucleante, el masterbatch de resina de hidrocarburo y HDPE a granel para formar la composición de poliolefina de alta barrera (HBP).

[00181] Preferiblemente, la primera poliolefina es un polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00182] Preferiblemente, la segunda poliolefina es un polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00183] Preferiblemente, el proceso como se describe en este documento proporciona una dispersión sustancialmente homogénea de agente nucleante y resina de hidrocarburo en la composición de HBP. Preferiblemente, en donde la homogeneidad es suficiente para proporcionar un efecto sinérgico entre el agente nucleante y la resina de hidrocarburo.

[00184] Una realización representativa se ilustra en las Figuras 2(a), 2(b) y 4.

[00185] Los expertos en la materia podrán determinar fácilmente las cantidades adecuadas de los respectivos masterbatch y HDPE a granel que se van a mezclar para producir una composición de HBP que tenga las cantidades o concentraciones deseadas de agente nucleante y resina de hidrocarburo, teniendo en cuenta la concentración de estos componentes en las respectivas composiciones de masterbatch. En una o más realizaciones, la cantidad de masterbatch de agente nucleante puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,04% a aproximadamente 30% p/p de la composición de HBP, y la

cantidad de masterbatch de resina de hidrocarburo puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,14% a aproximadamente 70% p/p de la composición de HBP.

[00186] En una o más realizaciones, la composición de HBP puede comprender de aproximadamente 0,04% p/p a aproximadamente 0,1% p/p, o de aproximadamente 0,1% p/p a aproximadamente 0,5% p/p, o de aproximadamente 0,5% p/p a aproximadamente 1% p/p, o de aproximadamente 1% p/p a aproximadamente 3% p/p, o de aproximadamente 3% p/p a aproximadamente 5% p/p, o de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 7% p/p, o de aproximadamente 7% p/p a aproximadamente 8% p/p, o de aproximadamente 8% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 12% p/p, o de aproximadamente 12% p/p a aproximadamente 14% p/p, o de aproximadamente 14% p/p a aproximadamente 16% p/p, o de aproximadamente 16% p/p a aproximadamente 16% p/p, p/p hasta aproximadamente 18% p/p, o desde aproximadamente 18% p/p hasta aproximadamente 20% p/p, o desde aproximadamente 20% p/p hasta aproximadamente 22% p/p, o desde aproximadamente 22% p/p hasta aproximadamente 25% p/p, o desde aproximadamente 25% p/p hasta aproximadamente 30% p/p, de masterbatch de agente nucleante.

[00187] En una o más realizaciones, la composición de HBP puede comprender de aproximadamente 0,14% p/p a aproximadamente 1% p/p, o de aproximadamente 1% p/p a aproximadamente 5% p/p, o de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 1% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 20% p/p, de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 30% p/p a aproximadamente 35% p/p, o de aproximadamente 35% p/p a aproximadamente 40% p/p, o de aproximadamente 40% p/p a aproximadamente 45% p/p, o de aproximadamente 45% p/p a aproximadamente 50% p/p, o de aproximadamente 50% p/p a aproximadamente 50% p/p, p/p a aproximadamente 55% p/p, o de aproximadamente 55% p/p a aproximadamente 60% p/p, o de aproximadamente 60% p/p a aproximadamente 65% p/p, o de aproximadamente 65% p/p a aproximadamente 70% p/p, de masterbatch de resina de hidrocarburo.

[00188] En una o más realizaciones, un masterbatch de agente nucleante o una mezcla de agente nucleante y una resina de hidrocarburo o masterbatch de resina de hidrocarburo se mezclan con HDPE a granel para producir una composición de HBP que tiene una cantidad y distribución deseada o adecuada de agente nucleante y resina de hidrocarburo dispersada dentro de la composición de HBP, en particular, para lograr un efecto sinérgico.

[00189] En una o más realizaciones, una cantidad adecuada de masterbatch de HBP se puede mezclar con HDPE a granel mediante composición en estado fundido. En una o más realizaciones, una cantidad de mezcla maestra de HBP en el rango de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 75% p/p se puede combinar con una cantidad deseada de resina de HDPE a granel para producir una composición de HBP que tenga una cantidad o proporción y dispersión deseada de agente nucleante y resina de hidrocarburo.

[00190] En una o más realizaciones, la composición de HBP puede comprender de aproximadamente 0,2% p/p a aproximadamente 2% p/p, o de aproximadamente 2% p/p a aproximadamente 4% p/p, o de aproximadamente 4% p/p a aproximadamente 6% p/p, o de aproximadamente 6% p/p a aproximadamente 8% p/p, o de aproximadamente 8% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 12% p/p, o de aproximadamente 12% p/p a aproximadamente 14% p/p, o de aproximadamente 14% p/p a aproximadamente 16% p/p, o de aproximadamente 16% p/p a aproximadamente 18% p/p, o de aproximadamente 18% p/p a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 22% p/p, o de aproximadamente 22% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 30% p/p a aproximadamente 35% p/p, o de aproximadamente 35% p/p a aproximadamente 40% p/p, o de aproximadamente 40% p/p a aproximadamente 45% p/p, o de aproximadamente 45% p/p a aproximadamente 50% p/p, o de aproximadamente 50% p/p a aproximadamente 55% p/p, o de aproximadamente 55% p/p a aproximadamente 60% p/p, o de aproximadamente 60% p/p a aproximadamente 65% p/p, o de aproximadamente 65% p/p a aproximadamente 70% p/p, o de aproximadamente 70% p/p a aproximadamente 75% p/p, de masterbatch HBP.

[00191] En una realización, la cantidad de masterbatch de HBP mezclada con la resina de HDPE a granel es de aproximadamente 7% en peso, con base en el peso total de la composición de masterbatch y HDPE.

[00192] En una realización más preferida, el masterbatch de agente nucleante comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% p/p de agente nucleante.

[00193] En una o más realizaciones, el masterbatch de agente nucleante puede comprender de aproximadamente 0,1% p/p a aproximadamente 1% p/p, o de aproximadamente 1% p/p a aproximadamente 3% p/p, o de aproximadamente 3% p/p a aproximadamente 5% p/p, o de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 7% p/p, o de aproximadamente 7% p/p a aproximadamente 8% p/p, o de aproximadamente 8% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 12% p/p, o de aproximadamente 12% p/p a aproximadamente 14% p/p, o de aproximadamente 14% p/p a aproximadamente 16% p/p, o de aproximadamente 16% p/p a aproximadamente 18% p/p, o de aproximadamente 18% p/p a aproximadamente 20% p/p, o de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 20% p/p, p/p a aproximadamente 22% p/p, o de aproximadamente 22% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, de agente nucleante.

[00194] En una realización más preferida, el masterbatch de resina de hidrocarburo comprende de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% p/p de resina de hidrocarburo.

[00195] En una o más realizaciones, el masterbatch de resina de hidrocarburo puede comprender de aproximadamente 5% p/p a aproximadamente 10% p/p, o de aproximadamente 10% p/p a aproximadamente 15% p/p, o de aproximadamente 15% p/p a aproximadamente 20% p/p, o

de aproximadamente 20% p/p a aproximadamente 25% p/p, o de aproximadamente 25% p/p a aproximadamente 30% p/p, o de aproximadamente 30% p/p a aproximadamente 35% p/p, o de aproximadamente 35% p/p a aproximadamente 40% p/p, o de aproximadamente 40% p/p a aproximadamente 45% p/p, o de aproximadamente 45% p/p a aproximadamente 50% p/p, o de aproximadamente 50% p/p a aproximadamente 55% p/p, o de aproximadamente 55% p/p a aproximadamente 60% p/p, o de aproximadamente 60% p/p a aproximadamente 65% p/p, o de aproximadamente 65% p/p a aproximadamente 70% p/p, o de aproximadamente 70% p/p a aproximadamente 80% p/p, de resina de hidrocarburo.

- [00196] En una o más realizaciones, la relación del masterbatch de agente nucleante con el masterbatch de resina de hidrocarburo es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:100, o de aproximadamente 25:4 a aproximadamente 1:80, o de aproximadamente 50:9 a aproximadamente 1:70, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:60, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:50.
- [00197] Preferiblemente, la mezcla de agente nucleante comprende el agente nucleante y polietileno. El polietileno puede ser un polvo de polietileno. En una realización preferida, el agente nucleante se mezcla en seco con polvo de polietileno para formar la mezcla de agente nucleante.
- [00198] En una realización preferida, la poliolefina es un polietileno, preferiblemente polietileno de alta densidad (HDPE). Por consiguiente, en una o más realizaciones, el HDPE a granel que se combina en estado fundido con un masterbatch de agente nucleante y un masterbatch de resina de hidrocarburo, con resina de hidrocarburo y una mezcla de agente nucleante, o con un masterbatch de agente nucleante y resina de hidrocarburo para formar la composición de HBP puede ser igual o diferente del HDPE que está contenido en las respectivas composiciones de masterbatch. Generalmente se prefiere que la poliolefina, preferiblemente HDPE, en la(s) composición(es) de masterbatch sea esencialmente lineal sin ramificaciones de cadena larga. En realizaciones preferidas, la poliolefina, preferiblemente HDPE, en la(s) composición(es) de masterbatch es del mismo tipo o grado que el HDPE a granel que se mezcla con la(s) composición(es) de masterbatch para formar la composición HBP, ya que esto puede evitar o minimizar los problemas de incompatibilidad o el riesgo de dilución o deterioro de las propiedades de la capa de barrera que pueden surgir del uso de diferentes tipos o grados de resina de HDPE. Preferiblemente, la poliolefina en la(s) composición(es) de masterbatch, siendo la poliolefina preferiblemente HDPE, y el HDPE a granel son esencialmente lineales sin ramificación de cadena larga.

Resina de hidrocarburo

- [00199] Las resinas de hidrocarburo (HCR) útiles en la presente invención incluyen un copolímero de olefina cíclica o materiales de bajo peso molecular derivados de las cargas de olefina cruda producidas en el proceso de craqueo de petróleo. Los ejemplos de estas cargas de olefina cruda incluyen una fracción de olefina ligera que tiene un número promedio de carbonos de 5 átomos de carbono por molécula de olefina (cargas C5) o que tiene un promedio de 6-9

átomos de carbono por molécula de olefina. También se pueden utilizar resinas de hidrocarburos producidas a partir de corrientes de olefinas ricas en dicitopentadieno (DCPD), a partir de olefinas terpénicas como el limoneno derivado de productos cítricos, o derivadas de la polimerización de una o más materias primas monoméricas puras seleccionadas del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, norborneno y viniltolueno.

[00200] En una o más realizaciones, la resina de hidrocarburo tiene un peso molecular promedio en peso (PM) menor que el polietileno. En algunas realizaciones, la resina de hidrocarburo tiene un peso molecular promedio en peso (PM) de no más de aproximadamente 5000 Daltons, preferiblemente no más de aproximadamente 2000 Daltons, más preferiblemente no más de aproximadamente 1000 Daltons, más preferiblemente en donde la resina de hidrocarburo tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 Daltons

[00201] El PM de las resinas se puede determinar utilizando técnicas conocidas por los expertos en la materia, incluyendo, por ejemplo, cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando poliestireno como estándar.

[00202] En algunas realizaciones, es preferible que la resina de hidrocarburo sea de carácter alifático para ayudar a su compatibilidad con el portador de poliolefina, preferiblemente en donde la poliolefina es HDPE. Las resinas de hidrocarburos de tipo alifático se pueden preparar por copolimerización con otros monómeros insaturados, como etileno, o convirtiendo una resina de hidrocarburo que tenga un carácter insaturado por hidrogenación catalítica. Mediante la hidrogenación, los grupos olefínicos y/o aromáticos insaturados residuales en la resina de hidrocarburo se convierten en una especie saturada por reducción con hidrógeno. Las reacciones de hidrogenación se pueden llevar a cabo en diversas condiciones, siendo los ejemplos de ello temperaturas en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 320°C, utilizando presiones de hidrógeno entre aproximadamente 50 y aproximadamente 2000 psi, en presencia de un catalizador, como metal Ni soportado sobre negro de carbono.

[00203] En una realización preferida, las resinas de hidrocarburos descritas en el presente documento pueden ser resinas de hidrocarburos hidrogenadas (HHCR) o copolímeros de olefina cíclica. Dichas resinas de hidrocarburos hidrogenadas pueden estar parcialmente o totalmente hidrogenadas. En una realización, pueden desearse resinas hidrogenadas con pocos grupos insaturados residuales. Por ejemplo, un tipo preferido de resina de hidrocarburo hidrogenada puede tener más de aproximadamente 80%, preferiblemente más de aproximadamente 90%, incluso más preferiblemente más de aproximadamente 95%, de grupos olefínicos y/o aromáticos residuales hidrogenados.

[00204] En una o más realizaciones, la resina de hidrocarburo comprende una resina de hidrocarburo hidrogenada seleccionada del grupo que consiste en resinas C5 hidrogenadas, resinas C9, resinas de copolímero de etileno norborneno, resinas aromáticas hidrogenadas y resinas de dicitopentadieno hidrogenadas, o cualquier combinación de las mismas.

- [00205] Un ejemplo representativo de resinas de hidrocarburos son las resinas derivadas de la polimerización de materias primas C5 y/o C9 crudas, que están hidrogenadas. Una materia prima C5 es la corriente de olefina producida durante el craqueo de petróleo compuesta de componentes de olefina de hidrocarburo que tienen aproximadamente 5 átomos de carbono por molécula. Los ejemplos de olefinas encontradas en una alimentación C5 incluyen, entre otros: trans-1,3-pentadieno, cis-1,3-pentadieno, 2-metil-2-buteno, ciclopentadieno, ciclopenteno y dicitopentadieno. Una materia prima C9 es la corriente de olefina producida durante el craqueo de petróleo compuesta de componentes de olefina de hidrocarburo que tienen aproximadamente 9 átomos de carbono por molécula. Los ejemplos de olefinas encontradas en una alimentación C9 incluyen, entre otros: estireno, α -metilestireno, indeno, varios indenos sustituidos con metilo, 4-metilestireno, β -metilestireno y etilestireno.
- [00206] En una realización, la resina de hidrocarburo comprende una resina de hidrocarburo C5 hidrogenada, una resina de hidrocarburo C9 hidrogenada o una resina de copolímero de etileno y norborneno.
- [00207] En otra realización, la resina de hidrocarburo comprende una resina de hidrocarburo C5/C9 hidrogenada. Dichas resinas se pueden producir utilizando técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, copolimerizando materias primas C5 y C9 e hidrogenando la resina resultante, o mezclando resinas hidrogenadas derivadas de dichas materias primas.
- [00208] Otro ejemplo de resinas de hidrocarburo adecuadas para su uso de acuerdo con la presente invención son las resinas derivadas de la polimerización de materias primas de olefina ricas en dicitopentadieno (DCPD). Las resinas de hidrocarburo ricas en DCPD se pueden producir polimerizando térmicamente corrientes de olefina que contienen entre aproximadamente 50% y aproximadamente 100% de DCPD a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 325°C para producir productos de resina que se pueden hidrogenar para formar materiales completamente saturados. En otra realización, la resina de hidrocarburo puede comprender una resina de dicitopentadieno hidrogenada.
- [00209] Otro ejemplo de una resina de hidrocarburo que se puede utilizar de acuerdo con la presente invención son resinas derivadas de la polimerización de monómeros puros tales como estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, viniltolueno o cualquier combinación de estos o materias primas de monómeros puros similares. El producto producido por esta polimerización es de carácter aromático, pero se puede convertir en una resina de tipo alifático por hidrogenación catalítica a través de un proceso similar al descrito anteriormente. En otra realización, la resina de hidrocarburo puede comprender una resina aromática hidrogenada o un copolímero de olefina cíclica.
- [00210] En otro ejemplo, las resinas de hidrocarburo adecuadas para su uso de acuerdo con la presente invención se pueden derivar de la polimerización de olefinas terpénicas, tales como α -pineno, β -pineno o d-limoneno. Estas resinas son materiales de tipo alifático y generalmente no se requiere hidrogenación para lograr un carácter alifático.

- [00211] Por consiguiente, en una o más realizaciones, la resina de hidrocarburo se selecciona del grupo que consiste en una resina C5 hidrogenada, una resina C9 hidrogenada, una resina de copolímero de etileno norborneno, una resina aromática hidrogenada, una resina de dicitopentadieno hidrogenada y una combinación de las mismas.
- [00212] Preferiblemente, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas adecuadas para su uso en la presente invención tienen un punto de ablandamiento bajo, que preferiblemente está por debajo de 180°C. El punto de ablandamiento bajo puede ayudar a promover la compatibilidad de la resina y la interacción con la poliolefina en la que se dispersa la resina, en donde la poliolefina es preferiblemente HDPE.
- [00213] El punto de ablandamiento de una resina de hidrocarburo hidrogenada se puede determinar utilizando métodos y técnicas conocidos por los expertos en la materia. Un método ejemplar para medir el punto de ablandamiento de la resina es el método de anillo y bola descrito en ASTM E28.
- [00214] En una o más realizaciones, la resina de hidrocarburo hidrogenada tiene un punto de ablandamiento de menos de aproximadamente 160°C, preferiblemente menos de aproximadamente 150°C, más preferiblemente menos de aproximadamente 140°C, preferiblemente a aproximadamente 124°C, medido de acuerdo con ASTM E28.
- [00215] En una realización preferida, la resina de hidrocarburo es una resina de hidrocarburo hidrogenada, preferiblemente la resina de hidrocarburo hidrogenada tiene un punto de ablandamiento de menos de aproximadamente 140°C medido de acuerdo con ASTM E28.
- [00216] Una gama de resinas de hidrocarburos hidrogenados disponibles comercialmente puede ser adecuada para su uso de acuerdo con la presente invención. Ejemplos representativos no limitantes de resinas de hidrocarburos hidrogenados disponibles comercialmente incluyen: Piccotac 1115, Eastotac™ H-100W, H-115W, H-130W y H-142W; Regalite™ R1090 y R1125 (disponibles comercialmente de la empresa Eastman Chemical); Arkon P100, Arkon P125, Arkon P140 (disponibles comercialmente de la empresa Arakawa Chemical, Japón); Bitoner LH 3115, LH 3100, DH 1100, DH1120, LH3100W y LH2100W (disponibles comercialmente de Qingdao Bater Chemical Co., Ltd); Fuclear FD-100, Fuclear FD-120 (disponibles comercialmente en UPM Sun-Tack); resinas Oppera™ y Escorez™ (disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company); resinas de DCPD hidrogenadas de la serie HCR-D100 (disponibles comercialmente en Puyang Tiancheng Chemical Company); resina de hidrocarburo Regalrez™ (disponible comercialmente en Eastman Chemical Company); y resinas de la serie Clearon P (disponibles comercialmente en Yasuhara Chemicals Japan).
- [00217] Ejemplos de resinas de hidrocarburos hidrogenadas disponibles comercialmente que pueden ser particularmente útiles de acuerdo con las realizaciones de la presente invención incluyen Escorez™ 5320, Escorez™ 5340, Topas® 8007F-04, Oppera™ PR100N y Oppera™ PR120.

[00218] Una ventaja de una o más realizaciones de la presente invención es que se puede incorporar una cantidad relativamente pequeña de resina de hidrocarburo en la capa de barrera de la película de la invención. Ventajosamente, se ha descubierto que se puede mezclar una pequeña cantidad de resina de hidrocarburo, en particular resina de hidrocarburo hidrogenada, con un agente nucleante y HDPE a granel para lograr mejoras sustanciales en las propiedades de barrera, en particular WVTR.

[00219] En una o más realizaciones, la resina de hidrocarburo se puede incluir en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso, en base al peso total de los componentes en la capa de barrera. En realizaciones particulares, la capa de barrera comprende de 0,5% en peso hasta aproximadamente 7% en peso, preferiblemente de 1% en peso hasta aproximadamente 4% en peso, de la resina de hidrocarburo. Preferiblemente, la resina de hidrocarburo es una resina de hidrocarburo hidrogenada.

Agente nucleante

[00220] Los agentes nucleantes son aditivos que forman núcleos en una masa fundida de polímero, que promueven el crecimiento de cristales y la formación de pequeñas pero numerosas regiones cristalinas en el polímero a medida que se solidifica a partir del estado fundido.

[00221] Se puede utilizar cualquier agente nucleante adecuado y eficaz de acuerdo con la presente invención. Los agentes nucleantes preferidos son compatibles con un portador de poliolefina y se pueden dispersar en la poliolefina, preferiblemente en donde la poliolefina es polietileno, preferiblemente HDPE. Los agentes nucleantes compatibles con poliolefina, preferiblemente compatibles con HDPE, pueden ser inorgánicos u orgánicos. Se pueden utilizar combinaciones de dos o más agentes nucleantes. En realizaciones preferidas, se utiliza un único agente nucleante.

[00222] Los agentes nucleantes inorgánicos pueden ser materiales inorgánicos particulados a escala nanométrica. Los ejemplos de agentes nucleantes inorgánicos incluyen, entre otros: carbonato de calcio; talco; sulfato de bario; dióxido de silicio; partículas de carbono tales como grafito expandido o nanotubos de carbono; silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS); nanoarcillas como halloysita y montmorillonita; minerales de silicato como vermiculita; y combinaciones de los mismos.

[00223] Los agentes nucleantes orgánicos pueden ser materiales orgánicos adecuados. Los ejemplos de agentes nucleantes orgánicos incluyen, entre otros: sales metálicas de ácido carboxílico como sales metálicas de ácido benzoico, sales metálicas de ftalato, sales metálicas de ácido hidroftálico y sales metálicas de ácido dicarboxílico bicicloheptano; fosfatos; antraceno; monoglicerolato de cinc; benzoatos; derivados orgánicos de dibenciliden sorbitol; acetales de sorbitol; sales metálicas de ácido alquilfosfónico ramificado; sales metálicas de organofosfato cíclico; y combinaciones de los mismos.

[00224] Los expertos en la materia conocen otros ejemplos de agentes nucleantes y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2022/226247, WO 2022/226249 y WO 2022/226250

(Milliken), cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento como referencia cruzada.

[00225] En una o más realizaciones, el agente nucleante se selecciona de entre una sal metálica de ácido hidroftálico, una sal metálica de ácido bicicloheptano dicarboxílico o una combinación de las mismas. En una realización, la sal metálica de ácido hidroftálico es una sal metálica de ácido hexahidroftálico o una sal metálica de ácido heptahidroftálico. En una realización, el agente nucleante es preferiblemente una sal metálica de ácido hexahidroftálico.

[00226] Las sales metálicas de los agentes nucleantes incluyen, entre otras, sales de cinc, magnesio, sodio y calcio y mezclas de dichas sales metálicas.

[00227] En una realización, el agente nucleante es sal disódica de biciclo[2,2,1]heptano-2,3-dicarboxilato, que está disponible comercialmente en Hyperform® HPN-68L de Milliken. En otra realización preferida, el agente nucleante es sal de calcio de ácido hexahidroftálico, que está disponible comercialmente en Hyperform® HPN-20E de Milliken. También se pueden utilizar combinaciones de estos agentes nucleantes.

[00228] El agente nucleante puede estar presente en la capa de barrera en una cantidad eficaz y, en general, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% en peso, en base al peso total de los componentes en la capa de barrera. En una realización, el agente nucleante está presente en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 0,03% a aproximadamente 0,5% en peso. En una realización particular, el agente nucleante puede estar presente en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 0,2% en peso, o de aproximadamente 0,075% a aproximadamente 0,125% en peso.

Polietileno de Alta Densidad (HDPE)

[00229] El polietileno de alta densidad (HDPE) es una realización preferida de polietileno, que es una realización preferida del portador de poliolefina utilizado en la(s) composición(es) de masterbatch como se describe en este documento.

[00230] El HDPE también es la resina en la que se mezcla(n) la(s) composición(es) de masterbatch para formar la composición HBP. En este contexto, el HDPE se denomina HDPE a granel.

[00231] El HDPE es una clase de polietileno en la que el polímero generalmente lineal tiene un bajo nivel de ramificación en la cadena de polímero. Como resultado de su estructura regular, el HDPE es un material altamente cristalino. Preferiblemente, el HDPE se selecciona de aquellos adecuados para formar capas y películas.

[00232] En algunas realizaciones preferidas, el HDPE es "sustancialmente lineal". Esto significa que el HDPE está esencialmente libre de ramificación de cadena larga y tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha. La ramificación de cadena larga se puede medir mediante RMN, GPC 3D y reología.

- [00233] En una o más realizaciones, el HDPE útil de acuerdo con la presente invención puede ser un homopolímero o copolímero de etileno. Por lo tanto, los términos "polietileno de alta densidad" y "HDPE" se utilizan en el presente documento para indicar homopolímeros de etileno así como copolímeros de etileno.
- [00234] El término "homopolímero de etileno" se refiere a un polímero de etileno que consiste sustancialmente (es decir, al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso) de etileno y, por lo tanto, un homopolímero de polietileno comprende predominantemente monómero de etileno.
- [00235] El término "copolímero de etileno" se refiere a un polímero que se forma a partir de la copolimerización de etileno y al menos un comonómero. Preferiblemente, el comonómero es al menos una alfa-olefina. El comonómero de alfa-olefina puede comprender de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el comonómero de alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y mezclas de los mismos. En una preferencia, el comonómero de alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en alquenos C4, C5 y C6, y mezclas de los mismos, y preferiblemente, se puede seleccionar del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y mezclas de los mismos.
- [00236] En una o más realizaciones, el HDPE adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención puede tener una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 0,97 g/cm³ a 23°C. La densidad de un HDPE puede ser determinada por los expertos en la materia utilizando técnicas conocidas. Una técnica ejemplar se describe en ASTM D792. La densidad es una medida de la cristalinidad del HDPE, donde una mayor densidad se relaciona con un mayor nivel de cristalinidad desarrollado por el polímero.
- [00237] En una realización preferida, el HDPE (incluido, por ejemplo, el HDPE a granel) tiene una densidad de al menos aproximadamente 0,940 g/cm³ a 23°C, medida de acuerdo con la norma ASTM D792. En una realización, el HDPE puede tener una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,965 g/cm³ a 23°C, medida de acuerdo con la norma ASTM D792.
- [00238] El HDPE a granel puede tener un índice de flujo de fusión (MFI), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de aproximadamente 0,08 a 40,0 g/10 min, a 190°C y 2,16 kg. El índice de fluidez (MFI) proporciona una indicación de la fluidez y procesabilidad de la resina de HDPE y está relacionado con la viscosidad del HDPE en su estado fundido. El MFI también puede estar relacionado con el peso molecular promedio de las cadenas de polímeros en la resina de HDPE. Un índice de fluidez más bajo a una carga y temperatura definidas es indicativo de una mayor viscosidad y un mayor peso molecular promedio para el HDPE. En una o más realizaciones preferidas, el HDPE tiene un MFI en un intervalo de aproximadamente 0,08 a 20,0 g/10 min, o de aproximadamente 0,10 a 10 g/10 min, o de aproximadamente 0,10 a 4 g/10 min, o de aproximadamente 0,5 a 3 g/10 min, o de

aproximadamente 0,8 a 2,0 g/10 min a 190°C y 2,16 kg, medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

- [00239] En una o más realizaciones, el MFI del HDPE, cuando se utiliza como portador de poliolefina en uno o más de los masterbatch relevantes, es igual o diferente al MFI del HDPE a granel. En una realización preferida, el HDPE en el masterbatch de agente nucleante tiene un MFI más alto que el del HDPE a granel. En realizaciones preferidas, el HDPE en el masterbatch de resina de hidrocarburo tiene un MFI menor o similar al del HDPE a granel.
- [00240] El polietileno se compone generalmente de una mezcla de moléculas de polímero con una distribución de pesos moleculares diferentes, que se puede representar gráficamente con una curva de distribución de pesos moleculares. En una o más realizaciones, el HDPE puede tener un peso molecular promedio en peso en el intervalo de aproximadamente 5.000 a 5.000.000 g/mol.
- [00241] En algunas realizaciones, la relación de viscosidades de un HDPE medido a dos velocidades de corte diferentes se puede utilizar para proporcionar una indicación de la amplitud de la distribución de peso molecular para el HDPE. En algunos casos, la relación del índice de fluidez (MFR), que es la relación entre el MFI medido en condiciones estándar a 190 °C con una carga de 21,6 kg y el MFI medido en las mismas condiciones utilizando una carga de 2,16 kg (por ejemplo, MI21/MI2) puede proporcionar una indicación de la amplitud de la distribución de peso molecular. En algunas realizaciones de la invención, el HDPE a granel tiene una relación de índice de fluidez (MFR) MI21/MI2 de menos de 100, preferiblemente menos de 70, más preferiblemente menos de 60. En algunas realizaciones, el MFR de la resina es menos de 50, más preferiblemente menos de 45.
- [00242] En una o más realizaciones, el HDPE comprende al menos un polímero de polietileno, y puede comprender una mezcla de dos o más polímeros de polietileno, como una mezcla de un copolímero de polietileno y un homopolímero de polietileno o una mezcla de dos o más homopolímeros o copolímeros de polietileno de diferente peso molecular y/o composición.
- [00243] De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el HDPE descrito en este documento puede contener opcionalmente uno o más aditivos adicionales. Los ejemplos representativos de aditivos incluyen antioxidantes (incluidos antioxidantes primarios y secundarios), sales metálicas antiácidas, retardantes de fuego, lubricantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos, coadyuvantes de procesamiento y similares. Si se desea, dichos aditivos pueden añadirse a la extrusora y fundirse para formar el masterbatch o la composición HBP correspondiente.
- [00244] Para evitar dudas, para cada realización respectiva descrita en el presente documento, el agente nucleante, la resina de hidrocarburo y la poliolefina, preferiblemente polietileno, más preferiblemente HDPE, pueden seleccionarse de cualquiera de los descritos en el presente documento.

Capa de barrera

[00245] En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir una capa de barrera, comprendiendo el proceso la formación de la capa de barrera a partir de una composición HBP como se describe en el presente documento. Realizaciones adicionales de la presente invención también se refieren a capas de barrera producidas mediante dichos procesos.

[00246] En una realización preferida, la composición HBP se extruye para formar la capa de barrera.

[00247] En otra realización, la invención proporciona una capa de barrera producida mediante el proceso como se describe en el presente documento.

[00248] En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para preparar una capa de barrera para su uso en una película, comprendiendo el proceso mezclar un masterbatch de HBP que comprende una combinación sinérgica de agente nucleante, una resina de hidrocarburo y poliolefina, con HDPE a granel para formar una composición de HBP; y formar la capa de barrera a partir de la composición de HBP mezclada resultante, en donde la poliolefina es preferiblemente polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00249] En otra realización, una composición de HBP se puede formar mezclando un masterbatch de agente nucleante, poliolefina y resina de hidrocarburo sin el uso de un masterbatch de resina de hidrocarburo, en donde la poliolefina es preferiblemente polietileno, más preferiblemente HDPE.

[00250] Otra realización de la presente invención se refiere a un proceso para producir una capa de barrera para una película, comprendiendo el proceso: (a) mezclar en estado fundido un masterbatch de agente nucleante en un HDPE a granel, (b) mezclar en estado fundido de manera simultánea o secuencial un masterbatch de resina de hidrocarburo en el HDPE a granel del paso (a) para formar una composición de HBP, y (c) formar la capa de barrera a partir de la composición de HBP. En una realización, el masterbatch de agente nucleante se puede mezclar en el HDPE a granel en una cantidad de aproximadamente 0,04% p/p a aproximadamente 30% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,1% p/p a aproximadamente 10% p/p de la capa de barrera. En una realización, el masterbatch de resina de hidrocarburo se puede mezclar en el HDPE a granel en una cantidad de aproximadamente 0,14% p/p a aproximadamente 70% p/p, preferiblemente de aproximadamente 0,5% p/p a aproximadamente 25% p/p de la capa de barrera.

Película de barrera

[00251] La capa de barrera descrita en el presente documento puede incorporarse dentro de una película para formar parte de la película. La película según la presente invención incorpora una capa de barrera como se describe en el presente documento.

[00252] Por consiguiente, en otro aspecto, la invención se refiere a un método para reducir la tasa de transmisión de vapor de agua de una película, comprendiendo el método incorporar una capa

de barrera como se describe en el presente documento en la película. Preferiblemente, la película tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de no más de aproximadamente 4 g/m²/día medida a aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa externa.

[00253] Como se usa en el presente documento, el término "película" puede referirse a un material sustancialmente plano de cualquier espesor. En algunas realizaciones, una película como la descrita en el presente documento puede ser un material sustancialmente plano que tiene un espesor promedio de no más de aproximadamente 500 µm, por ejemplo, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 500 µm, preferiblemente de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 200 µm, o de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 100 µm, o de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 80 µm, o de aproximadamente 35 µm a aproximadamente 70 µm, o de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 60 µm. También se contemplan películas en forma de disposiciones o formas no planas, por ejemplo, la película puede comprender una capa o capas en un artículo, que se forma mediante moldeo por soplado o moldeo por inyección.

[00254] Una película que comprende la capa de barrera puede ser una película monocapa (es decir, de una sola capa) que consiste únicamente en la capa de barrera, que generalmente tiene la forma de una lámina sustancialmente plana.

[00255] Alternativamente, la película puede ser una película multicapa en la que la capa de barrera es un componente de la película junto con otras capas. Por lo tanto, el término "multicapa" se refiere a una pluralidad de capas en una única estructura de película. Las capas se pueden combinar entre sí mediante cualquier medio convencional conocido en la técnica, por ejemplo, mediante coextrusión, laminación o una combinación de los mismos. La película multicapa descrita en la presente solicitud puede comprender tantas capas como se desee, como por ejemplo, al menos tres, cuatro, cinco o más capas de película. Al menos una de las capas de la película multicapa es la capa de barrera descrita en el presente documento. La capa de barrera puede estar intercalada entre otras capas de la película multicapa. Por ejemplo, la película multicapa puede comprender tres capas y la capa de barrera puede ser la capa central del núcleo de la película multicapa.

[00256] Otras capas en la película multicapa pueden comprender o estar compuestas de materiales convencionales adecuados para películas para aplicaciones de envasado, incluyendo otros materiales de barrera de oxígeno y/o vapor de agua.

[00257] Las películas de la presente invención pueden ser películas orientadas o no orientadas.

[00258] Las películas orientadas pueden estar orientadas molecularmente en la dirección longitudinal (LD) y/o en la dirección transversal (es decir, lateral) (TD). La orientación de la película en una o ambas direcciones se puede lograr mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo, mediante los procesos conocidos de burbuja y/o tensado.

- [00259] Las películas de la presente invención exhiben ventajosamente una o más propiedades de barrera favorables, incluyendo bajas tasas de transmisión de vapor de agua y/o tasas de transmisión de oxígeno. Las tendencias en las tasas de transmisión de vapor de agua y oxígeno se pueden correlacionar para una película particular. En consecuencia, se esperaría que una película que exhiba una baja tasa de transmisión de vapor de agua exhiba una tasa de transmisión de oxígeno baja correspondiente.
- [00260] En una o más realizaciones, las películas según la presente invención pueden tener una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de no más de aproximadamente 4 g/m²/día medida a aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa externa. La temperatura de prueba puede estar dentro de ±10% de 38°C (100°F).
- [00261] La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) es la tasa de estado estable a la que el vapor de agua permea a través de una película en condiciones específicas. La WVTR normalmente se expresa en g/m²/día (es decir, 24 horas) y condiciones de aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa. La WVTR puede aumentar con la humedad y también con los aumentos de temperatura o presión. Un método adecuado para determinar la WVTR se describe en ASTM E3. En una realización, la WVTR se determina con una película que tiene un espesor de no menos de aproximadamente 40 µm.
- [00262] En una o más realizaciones, la capa de barrera puede ser en gran medida responsable de impartir la propiedad WVTR deseada a la película.
- [00263] En algunas realizaciones, la capa de barrera *per se* puede tener una propiedad de tasa de transmisión de vapor de agua de no más de aproximadamente 4 g/m²/día medida a aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa externa. Por ejemplo, en realizaciones en las que la película es una película monocapa, la capa de barrera *per se* puede tener una tasa de transmisión de vapor de agua de no más de aproximadamente 4 g/m²/día, medida a aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa externa, preferiblemente cuando la película tiene un espesor de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 60 µm.
- [00264] En realizaciones en las que la película es una película multicapa, la película puede tener una tasa de transmisión de vapor de agua de no más de aproximadamente 4 g/m²/día, no más de aproximadamente 3,5 g/m²/día, preferiblemente no más de aproximadamente 3 g/m²/día, preferiblemente no más de aproximadamente 2,5 g/m²/día, preferiblemente no más de aproximadamente 2,0 g/m²/día, preferiblemente no más de aproximadamente 1,5 g/m²/día, preferiblemente no más de aproximadamente 1,0 g/m²/día, preferiblemente no más de aproximadamente 0,5 g/m²/día medido a aproximadamente 38°C y 90% de humedad relativa externa, preferiblemente cuando la película tiene un espesor de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 60 µm.
- [00265] De acuerdo con la presente invención, las películas de barrera pueden tener una tasa de transmisión de oxígeno baja (OTR). La OTR es la tasa de estado estable a la que el oxígeno permea a través de una película en condiciones específicas. La OTR normalmente se

expresa en cc/m²/día (es decir, 24 horas) y en condiciones de 23°C y 0% de humedad relativa. Se pueden observar valores más altos de OTR en un entorno húmedo, y pueden aumentar a medida que aumenta la temperatura o la presión. En una realización, las películas de la presente invención pueden tener una OTR de no más de 1000 cc/cm²/día, según se determina con una película que tiene un espesor de no menos de aproximadamente 40 µm. La OTR se puede determinar utilizando métodos conocidos por los expertos en la materia. Un método adecuado para determinar la OTR se describe en ASTM D3985.

[00266] Ventajosamente, la capa de barrera descrita en este documento es capaz de controlar la permeación de oxígeno y/o vapor de agua. En una realización, la capa de barrera es capaz de inhibir o reducir la permeación de oxígeno y/o vapor de agua. En consecuencia, las películas que comprenden la capa de barrera pueden exhibir valores de WVTR y/o OTR que son inferiores a los de las películas convencionales.

[00267] De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, la capa de barrera puede formarse a partir de una composición de HBP como se define en el presente documento. En una o más realizaciones, la composición de HBP y la capa de barrera resultante comprenden una o más poliolefinas, preferiblemente HDPE, uno o más agentes nucleantes y una o más resinas de hidrocarburos. Preferiblemente, la composición de HBP y la capa de barrera comprenden un agente nucleante y una resina de hidrocarburos. Se pueden utilizar técnicas convencionales para formar capas y películas de polímero para preparar la capa de barrera a partir de la composición de HBP.

[00268] Los expertos en la materia conocen técnicas para preparar la capa de barrera. Según una realización, la capa de barrera se puede formar mediante la extrusión de una composición de HBP compuesta por fusión que comprende una mezcla sinérgica de agente nucleante y resina de hidrocarburo dispersada dentro de una poliolefina, preferiblemente HDPE, para formar una lámina o banda sustancialmente plana. Esto puede implicar, por ejemplo, la extrusión de la composición de HBP fundida a través de una matriz de ranura sobre un rodillo de colada, y luego estirar la mezcla extruida hasta un espesor de lámina deseado mientras está en estado fundido.

[00269] En realizaciones alternativas, la capa de barrera se puede preparar utilizando un proceso de película fundida o un proceso de película soplada. También se pueden utilizar otras técnicas de fabricación de películas adecuadas para hacer películas o capas de polímero (por ejemplo, marcos tensores).

[00270] En un proceso de película soplada, la composición de HBP que comprende una mezcla sinérgica de agente nucleante y resina de hidrocarburo dispersada dentro de HDPE se puede extruir a través de una matriz anular para formar un tubo cilíndrico, que luego se expande para formar una capa del espesor deseado utilizando presión de aire interna dentro del tubo de material de polímero fundido.

[00271] Algunas técnicas de extrusión de película adecuadas también se describen en la guía técnica titulada 'Film Extrusion and Conversion', publicada por Qenos Pty Ltd (emitida en julio de 2015), cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

[00272] En algunas realizaciones, un método para preparar composiciones termoplásticas de la invención comprende las etapas de:

- (a) añadir una composición de poliolefina de alta barrera como se describe aquí a un aparato, comprendiendo el aparato una matriz y un molde, teniendo el molde una superficie interior que define una forma para un artículo moldeado;
- (b) fundir la composición mediante calentamiento, en donde el calentamiento es suficiente para fundir y extrudir la composición a través de la matriz;
- (c) formar una masa fundida (también denominada parisón) a partir de la composición extrudida;
- (d) capturar la masa en el molde;
- (e) inflar la masa extrudida con fluido presurizado para producir un artículo moldeado conformando la masa a la superficie interior del molde;
- (f) enfriar el artículo moldeado para solidificar al menos parcialmente la composición; y
- (g) obtener el artículo moldeado del molde.

[00273] La composición mencionada anteriormente puede ser cualquier realización de la composición de la invención. Preferiblemente, el aparato es cualquier aparato de moldeo por extrusión y soplado adecuado, por ejemplo, un aparato de moldeo por extrusión y soplado continuo, como un aparato de moldeo por extrusión y soplado de rueda giratoria y un aparato de moldeo por extrusión y soplado de lanzadera, y un aparato de moldeo por extrusión y soplado intermitente, como un aparato de moldeo por extrusión y soplado de tornillo alternativo y un aparato de moldeo por extrusión y soplado de cabezal acumulador. Preferiblemente, el aparato incluye una matriz a través de la cual se extruye la composición plastificada (fundida) para formar un parisón. Preferiblemente, el aparato también incluye un molde que tiene una cavidad de molde. Preferiblemente, la forma del artículo moldeado está definida por la cavidad del molde o las superficies interiores de la cavidad del molde. Preferiblemente, las superficies exteriores del artículo moldeado están definidas por las superficies interiores de la cavidad del molde.

[00274] En algunas realizaciones, un método para producir una película a partir de una composición termoplástica de la invención comprende los pasos de:

- (a) añadir una composición de poliolefina de alta barrera como se describe en este documento a un aparato, comprendiendo el aparato:

- una matriz que tiene un orificio de matriz anular adaptado para extrudir un tubo;
- un medio para soplar fluido presurizado en el tubo que sale del orificio de matriz anular; y

- un medio para extraer y recoger el tubo;

- (b) fundir la composición mediante calentamiento, en donde el calentamiento es suficiente para fundir y extrudir la composición a través de la matriz;

- (c) formar un tubo mediante la extrusión de la composición fundida a través del orificio de matriz anular que sale del orificio de matriz anular en una primera dirección, teniendo el tubo un diámetro y una longitud;
- (d) inflar el tubo mediante el soplado de un fluido presurizado en el tubo para aumentar su diámetro mientras se extrae simultáneamente el tubo en la primera dirección para aumentar su longitud, para producir una película;
- (e) enfriar la película para solidificar la composición; y
- (f) obtener la película.

[00275] En una o más realizaciones, la incorporación de la capa de barrera en la película puede reducir la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película en al menos un 10%, al menos un 20%, al menos un 40% o al menos un 60%, con respecto a una película comparativa de espesor equivalente que no tiene una capa de barrera o que tiene una capa de barrera que no se prepara utilizando una composición de HBP como se describe en el presente documento (por ejemplo, una capa de barrera que no comprende una combinación sinérgica de un agente nucleante y resina de hidrocarburo dispersa de manera sustancialmente homogénea dentro de la composición de barrera). Por lo tanto, la capa de barrera según la presente invención permite obtener una película que exhibe una mayor reducción en WVTR, en comparación con la WVTR de una película comparativa.

[00276] Una película comparativa como se describe en el presente documento puede ser una película que comprende o está compuesta por una capa de barrera formada con la resina de HDPE a granel sola, que no tiene agente nucleante o resina de hidrocarburo contenida o dispersa en la misma.

[00277] En una o más realizaciones, la incorporación de la capa de barrera en la película puede reducir la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de la película en al menos un 10%, al menos un 20%, al menos un 30%, al menos un 40%, al menos un 50% o al menos un 60%, en comparación con una película comparativa de espesor equivalente que no tiene una capa de barrera o que tiene una capa de barrera que no está preparada con una composición de HBP como se describe en el presente documento (por ejemplo, una capa de barrera que no comprende un agente de nucleación y resina de hidrocarburo dispersados de manera sustancialmente homogénea dentro de la composición de barrera). Por lo tanto, la capa de barrera según la presente invención permite obtener una película que exhibe una mayor reducción en la OTR, en comparación con la OTR de una película comparativa.

[00278] Por lo tanto, al mezclar HDPE a granel con un agente nucleante y resina de hidrocarburo, a través de un portador de poliolefina, para formar una composición de HBP, mediante el uso de composiciones de masterbatch de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento, y formando una capa de barrera a partir de la composición de HBP, los inventores descubrieron sorprendentemente que se puede lograr una reducción en WVTR.

[00279] Los efectos observados son inesperados debido a las cantidades relativamente pequeñas de resina de hidrocarburo y agente nucleante empleadas.

[00280] Una ventaja adicional de la presente invención es que el agente nucleante y la resina de hidrocarburo (preferiblemente resina de hidrocarburo hidrogenada) se pueden usar con muchos tipos diferentes de poliolefinas, como polietileno, preferiblemente HDPE, incluyendo aquellas que convencionalmente se consideran menos sensibles a la nucleación. Por lo tanto, se pueden impartir ventajosamente propiedades de barrera mejoradas a una gama más amplia de poliolefinas, incluyendo, entre otras, polietileno y HDPE.

[00281] Las películas mejoradas descritas en este documento tienen valor en aplicaciones de envasado en las que se puede desear una baja tasa de transmisión de vapor de agua y/o tasa de transmisión de oxígeno junto con la conservación de buenas propiedades mecánicas, como resistencia a la perforación y al desgarro, para ayudar a aumentar la vida útil del material envasado. A su vez, las propiedades de barrera mejoradas pueden permitir que se reduzca el espesor de la capa de barrera y de las películas que contienen la capa de barrera, ahorrando así costes, además de ventajas medioambientales.

[00282] La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, se debe entender que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención y que no limitan en modo alguno el alcance de la invención.

EJEMPLO 1: Efecto del proceso sobre el sinergismo

Materiales:

[00283] Los siguientes materiales se utilizaron en los Ejemplos descritos a continuación:

HDPE(b) – Qenos Alkatane HDF895 – homopolímero de polietileno de alta densidad: 0,8 MI₂, 58 MFR, densidad de 0,962 g/cm³

NA – Milliken Hyperform 20E – 66,6 % de ácido ciclohexanodicarboxílico, sal de calcio (1:1) y 33,3% de estearato de zinc

HCR – Resina de hidrocarburo cicloalifático hidrogenado: punto de reblandecimiento 124°C, Mn 400, Mw 700

Experimentos que utilizan procedimientos operativos estándar de la industria

[00284] La Tabla 1 muestra los primeros experimentos de los inventores, ambos realizados con una extrusora de doble husillo. Estos experimentos no utilizan el proceso de la presente invención, sino que utilizan procedimientos operativos estándar de la industria.

[00285] **Compuesto 1:** Cuando se suman el efecto (en términos de cambio de WVTR) de películas que comprenden (a) 2% de HCR y (b) 0,1% de NA, el cambio aditivo esperado en WVTR es (c) 39%. El WVTR de una película que comprende tanto 2% de HCR como 0,1% de NA da un cambio en WVTR del 36%.

[00286] **Compuesto 2:** Cuando se suman el efecto (en términos de cambio en WVTR) de películas que comprenden (a) 2% de HCR y (b) 0,1% de NA, el cambio aditivo esperado en WVTR es

(c) 34%. La WVTR de una película que comprende 2% de HCR y 0,1% de NA da un cambio en la WVTR del 38%.

[00287] Estos resultados muestran que cuando se utilizan procedimientos operativos estándar de la industria, la mejora de WVTR es, en el mejor de los casos, comparable al efecto aditivo, lo que indica que no se observa ningún efecto sinérgico.

Tabla 1: Resultados de WVTR utilizando procedimientos operativos estándar de la industria

	Valores de WVTR			
	(a) Película de comparación 2% HCR	(b) Película de comparación 0,1% NA	(c) Cambio esperado en WVTR (a) + (b)	(d) Cambio real en WVTR 0,1% NA + 2% HCR
Compuesto 1	15%	24%	(a) + (b) = 39%	36%
Compuesto 2	11%	23%	(a) + (b) = 34%	38%

Efecto sobre la WVTR utilizando diferentes procesos

[00288] La Figura 6 muestra que el uso de diferentes procesos para preparar masterbatches proporciona diferentes resultados, incluso cuando se utiliza el mismo tipo de extrusora.

Películas de comparación:

- (a) No se utilizó HCR ni NA en la película
- (b) Solo 2% de HCR
- (c) Solo 0,1% de NA

Películas con las mismas cantidades de NA y HCR, preparadas según diferentes métodos:

- (d) 0,1% de NA + 2% de HCR (SSC) – compuesto de extrusora de un solo tornillo; una sola pasada
- (e) 0,1% de NA + 2% de HCR (TSC) Pase 1 – compuesto de extrusora de doble tornillo; una sola pasada
- (f) 0,1% de NA + 2% de HCR (TSC) Pase 2 – compuesto de extrusora de doble tornillo; dos pasadas
- (g) 0,1% de NA + 2% de HCR (TSC) Pase 3 – compuesto de extrusora de doble tornillo; tres pasadas
- (h) 0,1% NA + 2% HCR (TSC) – compuesto de extrusora de doble husillo; una sola pasada, utilizando el proceso de la invención

[00289] Los resultados indican que el peor resultado se obtiene en una extrusora de un solo husillo (d). Una sola pasada en una extrusora de doble husillo (e) produce una película que es

comparable a un efecto aditivo y el aumento de las pasadas (f) y (g) proporciona un rendimiento de WVTR mejorado en la película resultante.

[00290] Sin embargo, al utilizar el proceso de la invención mientras se mantiene la misma cantidad de NA y HCR (h), se obtiene un cambio sustancialmente mayor en WVTR, mucho mayor que el efecto aditivo esperado, lo que indica que se puede obtener un efecto sinérgico.

EJEMPLO 2: Películas de comparación y películas de la invención

Materiales:

[00291] Se utilizaron los siguientes materiales en los Ejemplos descritos a continuación:

HDPE(a) – Qenos Alkatane HD0195FX – homopolímero de polietileno de alta densidad: 1,4 MI₂, 45 MFR, densidad de 0,955 g/cm³

HDPE(b) – Qenos Alkatane HDF895 – homopolímero de polietileno de alta densidad: 0,8 MI₂, 58 MFR, densidad de 0,962 g/cm³

HDPE(c) – Qenos Alkatane HDF995X – Qenos Alkatane HDF995X – homopolímero de polietileno de alta densidad: 0,9 MI₂, 70 MFR, densidad de 0,965 g/cm³

HDPE(d) – Qenos Alkatane GF7660 – Qenos Alkatane GF7660 – copolímero de polietileno de alta densidad: 0,3 MI₂, 120 MFR, densidad de 0,959 g/cm³

HDPE(e) – Qenos Alkatane HD1090 – Qenos Alkatane HD1090 – copolímero de polietileno de alta densidad: 10 MI₂, densidad de 0,956 g/cm³

NA – Milliken Hyperform 20E – 66,6% de ácido ciclohexanodicarboxílico, sal de calcio (1:1) y 33,3% de estearato de cinc

HCR – Resina de hidrocarburo cicloalifático hidrogenado: punto de reblandecimiento 124°C, Mn 400, Mw 700

Tabla 2: Composiciones de la capa de barrera y propiedades de la película

Muestra	Componentes de la capa de barrera	Espesor de la película (μm)	WVTR Normalizado a 40 μm (g/m²/día)	ΔWVTR (%)	OTR Normalizado a 40 μm (cc/m²/día)	ΔOTR (%)	Resistencia al desgarro MD (mN)
C1:	película de comparación que contiene solo HDPE(b)	45,5	3,39	-			289,5

La columna (c) muestra la diferencia entre (a) y (b), indicando el valor del efecto sinérgico

Tabla 3: Efecto sinérgico

Muestra	(a) Cambio real en WVTR (%)	(b) Cambio aditivo esperado en WVTR (%)	(c) Diferencia entre (a) y (b) (%)
S1	50,4	$C2 + C4 = 9,7$	40,7
S2	56,9	$C3 + C4 = 35,6$	21,3
S5	50,0	$C8 + C10 = 28,2$	21,8
S6	53,1	$C9 + C10 = 28,2$	24,9
S7	45,8	$C12 + C13 = 36,7$	9,1

[00299] Los ejemplos anteriores muestran que en todos los ejemplos inventivos el efecto sinérgico observado produjo un aumento de más del 5% sobre el cambio aditivo esperado en WVTR.

Método general para la formación de películas:

[00300] Se produjeron películas a partir de las mezclas de HDPE y mezclas comparativas de HDPE utilizando un proceso de extrusión de película soplada en una línea de película soplada. También se preparó una película que contenía resina de HDPE a granel únicamente (es decir, sin agente nucleante o resina de hidrocarburo) para comparación.

[00301] Utilizando el proceso de película soplada, el HDPE se fundió y luego se extruyó a través de una matriz anular verticalmente hacia arriba para dar un tubo de diámetro y espesor controlados. La masa fundida extruida se enfrió con aire en la proximidad de la matriz a través de un anillo de enfriamiento y el tubo de película se infló hasta una burbuja del diámetro requerido mediante aire introducido a través del centro del mandril de la matriz. La película se hizo pasar a través de un par de rodillos de presión para contener un volumen constante de aire de inflado dentro de la burbuja formada entre los rodillos de presión y la matriz. Luego, la burbuja se colapsó en un marco colapsable y se aplanó a través de rodillos de presión para formar una película plana que se puede enrollar como película tubular o cortar en láminas de película.

[00302] Las películas se formaron mediante extrusión de película soplada utilizando los siguientes parámetros de proceso:

- Calibre de la película: 40-50 μm
- Relación de soplado (BUR): 2,5
- Altura de la línea de escarcha: 300 mm (baja) u 800 mm (alta)
- Ancho de la capa plana: 40-45 cm

- Temperaturas de la zona: 190°C máx. 20
- Revolución del tornillo: 300 rpm

Prueba de WVTR:

[00303] Las películas formadas se evaluaron para WVTR a una temperatura de aproximadamente 38°C y a aproximadamente un 90% de humedad relativa externa, de acuerdo con el método de prueba ASTM E398-20, utilizando el modelo Permatran-W 1/50 G de Mocon.

[00304] La mejora en la WVTR (es decir, la reducción en la transmisión de vapor de agua) se determinó evaluando la diferencia en la WVTR obtenida para una película preparada con resina de HDPE a granel solamente y una película formada con una mezcla de HDPE. La mejora puede expresarse como un cambio en la WVTR (Δ WVTR) utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta \text{WVTR} = \frac{\text{WVTR (sólo HDPE)} - \text{WVTR (muestra)}}{\text{WVTR (sólo HDPE)}}$$

[00305] Se puede observar a partir de los resultados anteriores que las películas formadas a partir de composiciones de HBP que contienen (i) 0,1% de NA + 1 – 3% de HCR, utilizando el Método 2 (es decir, muestras S1 y S2); y (ii) 0,05 – 0,1% de NA + 1 – 2% de HCR, utilizando el Método 3 (es decir, S3 y S4) proporcionaron resultados de barrera significativamente mejorados equilibrados con buenas propiedades mecánicas de la película sobre las películas de comparación.

Prueba de OTR:

[00306] Las películas formadas se evaluaron para OTR a una temperatura de aproximadamente 23°C y a aproximadamente 0% de humedad relativa externa, de acuerdo con el método de prueba ASTM D3985-05, utilizando el Ox-Tran 2/22 de Mocon.

[00307] La mejora en OTR (es decir, reducción en la transmisión de oxígeno) se determinó evaluando la diferencia en OTR obtenida para una película preparada solo con resina de HDPE a granel y una película formada con una mezcla de HDPE. La mejora se puede expresar como un cambio en OTR (Δ OTR) utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta \text{OTR} = \frac{\text{OTR (sólo HDPE)} - \text{OTR (muestra)}}{\text{OTR (sólo HDPE)}}$$

[00308] Los ejemplos proporcionados en este documento muestran que una o más realizaciones de capas y películas de barrera preparadas mediante el proceso de la invención pueden proporcionar alternativas útiles a las capas y películas de barrera conocidas en la técnica, o, particularmente en realizaciones preferidas, una o más ventajas, tales como, por ejemplo, una o más de las siguientes:

mejor equilibrio de propiedades mecánicas, tales como rigidez o resistencia a la perforación y al desgarro;

costo de producción reducido, por ejemplo, debido a niveles relativamente bajos de resina de hidrocarburo utilizada;

procesabilidad mejorada;

mejora de la dispersión homogénea del agente nucleante o resina de hidrocarburo;

proporciona una combinación sinérgica del agente nucleante y la resina de hidrocarburo;

mejora de las características cristalinas de la capa de barrera resultante;

facilita la eficacia de los procesos de composición, mezcla en estado fundido y/o extrusión;

permite la adición de cantidades pequeñas o precisas de agente nucleante y/o resina de hidrocarburo al HDPE a granel;

propiedades mejoradas de la película de barrera, tales como menor WVTR u OTR; y

permite un espesor reducido de la capa o película de barrera, mientras se conserva una o más de las propiedades anteriores.

[00309] Para evitar dudas, cualquier referencia o discusión de cualquier documento, acto o elemento de conocimiento en esta memoria descriptiva se incluye únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se representa que ninguno de estos asuntos o cualquier combinación de los mismos formara parte del conocimiento general común en la fecha de prioridad, o que se supiera que era relevante para un intento de resolver cualquier problema con el que se relaciona esta memoria descriptiva.

[00310] Se debe entender que se pueden realizar varias otras modificaciones y/o alteraciones sin apartarse del espíritu de la presente invención como se describe en este documento.