

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 824 001**

51 Int. Cl.:

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 263/04 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2013 PCT/US2013/056176**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14031845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2013 E 13762625 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 2888300**

54 Título: **Nuevos copolímeros de injerto anfifílicos**

30 Prioridad:

22.08.2012 US 201261691964 P

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

11.05.2021

73 Titular/es:

BECTON, DICKINSON AND COMPANY (50.0%)

1 Becton Drive

Franklin Lakes, NJ 07417-1880, US y

THE UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS (50.0%)

72 Inventor/es:

HERMEL-DAVIDOCK, THERESA y

COUGHLIN, EDWARD BRYAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 824 001 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos copolímeros de injerto anfífilicos

Campo técnico

5 Un aspecto de la presente invención se refiere en general a copolímeros de injerto anfífilicos. Específicamente, se describen copolímeros de injerto a base de polipropileno que se preparan a partir de polipropileno isotáctico injertado con anhídrido maleico. También se describe un procedimiento para preparar copolímeros de injerto anfífilicos injertando cadenas laterales de poli(óxido de etileno) o polilactida en una plataforma de polipropileno injertado con anhídrido maleico usando química de polimerización por apertura de anillo oxoaniónica. También se describen 10 diversas aplicaciones de copolímeros de injerto anfífilicos incluyendo, aunque sin limitación, elastómero termoplástico, películas, fibras, telas, geles, materiales de empaquetado transpirables, aditivos para sistemas biodegradables, tensioactivos, aditivos antiestáticos, compatibilizadores de polímeros, catalizadores de transferencia de fases, electrolitos de polímeros sólidos, polímeros biocompatibles y su incorporación en los materiales antes citados.

Antecedentes

15 Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA)¹ son materiales de consumo con porcentajes en peso de acetato de vinilo que varían generalmente de 10 a 40%. Los copolímeros de EVA son comparables con materiales elastómeros en suavidad y flexibilidad, incluso los copolímeros de EVA se pueden tratar como otros termoplásticos. Los copolímeros de EVA tienen buena transparencia y brillo, buenas propiedades de barrera e impermeabilización, tenacidad a baja temperatura, propiedades de sellado deseables y resistencia a la radiación UV. Son 20 inherentemente tenaces, resilientes y más flexibles que el polietileno de baja densidad en un amplio intervalo de temperaturas y tienen excelente resistencia al agrietamiento por tensión ambiental.

El polietileno (PE), el etileno-acetato de vinilo (EVA) y el polipropileno (PP) son resinas comunes en aplicaciones en películas de empaquetado y dispositivos médicos. El EVA es un material de sellado común en el empaquetamiento de películas y usualmente se usa ampliamente en aplicaciones de empaquetamiento primario, incluyendo tanto 25 aplicaciones película-película como papel-película, así como componentes de dispositivos médicos. El polipropileno se puede usar como el componente estructural de películas de empaquetamiento y como componente de muchos dispositivos médicos. Además copolímeros anfífilicos modificados con EVA están descritos en el documento US 5 424 150 A.

30 Las películas de polímeros para dispositivos médicos y empaquetamientos deben cumplir un amplio intervalo de criterios rigurosos que incluyen: a) requisitos funcionales del producto después de la esterilización; b) proporcionar una barrera estéril y un soporte estructural para el producto durante su vida útil después de la esterilización cuando se usan en aplicaciones de empaquetamiento primario; c) ser capaces de altas tasas de fabricación con una amplia ventana de fabricación; d) tener un coste eficaz; y e) satisfacer las crecientes demandas de protección medioambiental.

35 Además de Estados Unidos y los países europeos, las técnicas de esterilización por radiación no están fácilmente disponibles y la esterilización con óxido de etileno (EtO) es el principal modo de esterilización usado. Para la esterilización con EtO se requiere un paquete transpirable. Adicionalmente, los paquetes de película-película transpirables están comúnmente limitados respecto a los mercados geográficos en los que se pueden usar debido a limitaciones de altitud que el paquete puede experimentar sin provocar potencialmente juntas abiertas. A elevadas 40 altitudes el aire dentro del paquete no transpirable se expande y puede originar juntas abiertas, dando como resultado la pérdida de esterilidad del producto. Bandas superiores de papel son alternativas comunes usadas en empaquetamiento; sin embargo, requieren generalmente un revestimiento adhesivo que aumenta el coste. Además, el papel es sensible al desgarramiento y a las perforaciones, que pueden dar como resultado la pérdida de esterilidad del producto y posibles retiradas del producto. El empaquetamiento con papel por sellado directo es 45 empaquetar con papel sin un revestimiento adhesivo. Aunque el empaquetamiento con papel por sellado directo es una alternativa de bajo coste, es difícil de realizar en máquinas de empaquetamiento actuales y puede tener un estrecho margen de comportamiento del sellado entre sellado débil, sellado abierto o sellado fuerte que da como resultado rasgadura de la fibra o desgarramiento del papel. Tanto el sellado débil como los desgarramientos de papel del empaquetamiento con papel por sellado directo ponen en riesgo la esterilidad del producto. Se pueden 50 usar películas transpirables que no sean de papel, tal como Tyvek®, pero son sustancialmente más costosas que las películas convencionales. PEBAX® es un copolímero de poliamida/éter polímero comercialmente disponible que ofrece capacidades de transpirabilidad y esterilización por vapor de agua manteniendo mientras una barrera estéril. Sin embargo, como Tyvek®, PEBAX® es un material especializado y caro.

55 Una propuesta para conseguir la transpirabilidad de una película polímera es el concepto de películas microperforadas, que se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones comerciales, generalmente en aplicaciones

¹ Las abreviaturas del presente texto son las correspondientes a las expresiones inglesas debido a su carácter internacional. La letra "g" en fórmulas y figuras de los dibujos se refiere al término inglés "graft", que en español es "injerto"

para empaquetamiento de alimentos y médicas y sanitarias. Las aplicaciones para empaquetamiento de alimentos se aplican principalmente para envolver productos frescos mejorando su vida útil, pero se usan también para envolver productos tales como panes frescos y otros artículos de panadería. Estas películas micro-perforadas están diseñadas para que tengan índices de permeabilidad muy selectivos para el oxígeno, dióxido de carbono y humedad. La tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) preserva la humedad del producto y extiende su vida útil sellable. Alternativamente, las películas perforadas se usan también en aplicaciones médicas y sanitarias. Estas películas tienen típicamente perforaciones mayores que dan por tanto como resultado malas propiedades físicas y MVTR muy altas. Estas películas incluyen aplicaciones como láminas transpirables para pañales y productos para la higiene femenina, vendajes para heridas, papel para salas de exploraciones y cirugías, etc. Estas películas no tendrían la transpirabilidad apropiada para mantener una barrera microbiana ni las propiedades físicas requeridas para el empaquetamiento primario de dispositivos médicos.

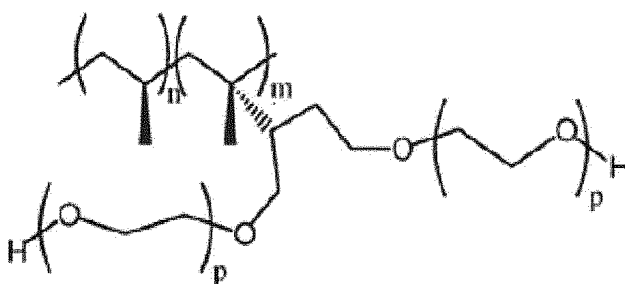
Otras propuestas para conseguir la transpirabilidad de la película de empaquetamiento son el uso de cargas rígidas, tales como talco, y la aplicación de un estiramiento de la película después de su fabricación. Sin embargo, el uso de cargas rígidas da como resultado una película que tiene mala integridad estructural y poros que no mantendrían una barrera microbiana. Además, la carga rígida residual contaminaría el dispositivo médico dentro del paquete.

Es deseable incorporar propiedades funcionales a los polímeros conocidos para proporcionar rasgos deseados, tal como la transpirabilidad. Sin embargo, la incorporación de nuevos compuestos químicos a lo largo de la cadena principal del polímero no puede alcanzarse fácilmente usando procesos de polimerización por adición conocidos de polietileno o polipropileno sin un proceso reactivo secundario complicado o por un proceso de crecimiento en etapas. Los procesos secundarios de modificación química con frecuencia no son 100% eficaces ni químicamente puros, dando como resultado reacciones secundarias indeseables e incompletas que alteran perjudicialmente las propiedades químicas, térmicas y físicas del polímero final. El proceso de crecimiento de la cadena, por el que se producen los copolímeros de bloque, es un proceso en múltiples etapas que es complejo, lleva tiempo y es costoso. Aunque se pueden lograr a escala de laboratorio altos niveles de homogeneidad molecular, incluyendo un índice de dispersidad relativamente estrecho, los procesos comerciales a gran escala que usan un proceso de polimerización por adición conocido de polietileno producen una mezcla de estructuras de mono-bloques y diversos multi-bloques y un amplio índice de dispersidad.

Por tanto, se necesita un proceso capaz de modificar copolímeros de polipropileno isotácticos injertados con anhídrido maleico permitiendo la incorporación de cadenas laterales anfífilas en la cadena principal del polímero a altos niveles de homogeneidad molecular, incluyendo un índice de dispersidad relativamente estrecho. También se necesita un elastómero termoplástico mejorado o resina comercial que permitiría la esterilización con óxido de etileno en aplicaciones prácticas de empaquetamiento y dispositivos médicos.

Sumario

Una realización de la presente invención se refiere a un copolímero anfífilico de la siguiente fórmula:



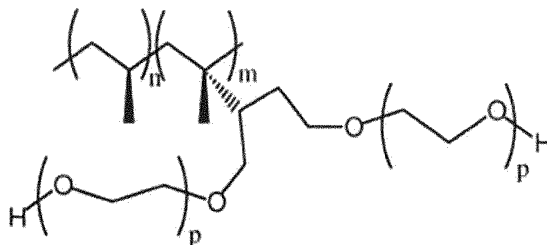
en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas, m, están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles, la cantidad de diol está en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno, n, están en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles y p está en el intervalo de 5 a 500 unidades de óxido de etileno.

2. Un procedimiento para preparar los copolímeros a base de polipropileno anfífilicos como se han definido anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento:

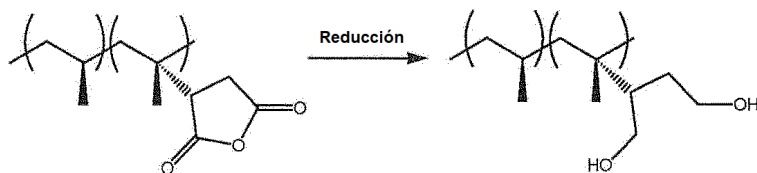
a. Obtener un polipropileno injertado con anhídrido maleico, en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas, m, están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; el valor molar de unidades de propileno, n, está en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles;

b. Hacer reaccionar el polipropileno injertado con anhídrido maleico con un agente reductor para preparar un copolímero iPP-dioli, en donde el contenido de dioli es igual al porcentaje molar de las unidades de anhídrido maleico injertadas originalmente;

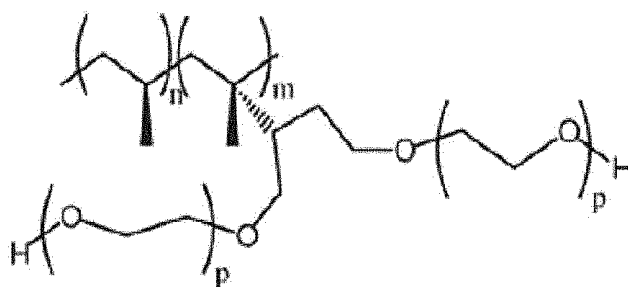
- c. Realizar la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno del copolímero iPP-diol; y
 d. Aislar un copolímero iPP-g-PEO anfifílico que tiene la estructura:



- 5 en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas, m, están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles, la cantidad de diol está en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno, n, están en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles y p está en el intervalo de 5 a 500 unidades de óxido de etileno.
3. El procedimiento del párrafo 2, en donde los valores en porcentaje molares de propileno están en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles.
- 10 4. El procedimiento del párrafo 2, en donde los valores molares de diol derivado de la reducción de anhídrido maleico están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles.
5. El procedimiento del párrafo 2, en donde los valores molares de p están en el intervalo de 5 a 400 por ciento en moles para p.
- 15 6. El procedimiento del párrafo 2, en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción en el intervalo de -20 a 100°C, o en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción mayor que 30°C o en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción de 60°C.
- 20 7. El procedimiento del párrafo 2, en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza en condiciones alcalinas o en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza usando 1,3-propano-sultona.
8. El procedimiento del párrafo 2, en donde el copolímero iPP-g-PEO anfifílico tiene un índice de dispersidad en el intervalo de 2 a 8.
9. Un aditivo, un compatibilizador, un elastómero termoplástico o una película de banda superior que comprende el copolímero anfifílico del párrafo 1.
- 25 En una o más realizaciones, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción en el intervalo de -20 a 100°C. En una realización específica, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción mayor que 30°C. Incluso en otra realización específica, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción de 60°C.
- 30 En una o más realizaciones, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza en condiciones alcalinas.
- En una o más realizaciones, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza usando 1,3-propano-sultona.
- 35 Incluso otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros a base de polipropileno anfifílicos que comprende obtener un polipropileno injertado con anhídrido maleico en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno están en el intervalo de 98 a 90 por ciento en moles; hacer reaccionar el polipropileno injertado con anhídrido maleico con un agente reductor para preparar un copolímero iPP-diol, en donde el contenido de diol es igual al porcentaje molar de las unidades de anhídrido maleico injertadas originalmente:



y posteriormente realizar una polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno del copolímero iPP-diol; y aislar un copolímero iPP-g-PEO anfifílico que tiene la estructura:



5 en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles, la cantidad de diol después de la reducción del anhídrido maleico está en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno están en el intervalo de 98 a 90 por ciento en moles; y p está en el intervalo de 5 a 500.

10 De acuerdo con una o más realizaciones del procedimiento de la presente invención, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción en el intervalo de -20 a 100°C. En una realización, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción mayor que 30°C. En otra realización, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción de 90°C.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero iPP-g-PEO anfifílico tiene un índice de dispersidad en el intervalo de 2 a 8.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un aditivo, compatibilizador, elastómero termoplástico o película de banda superior transpirable que comprende el copolímero anfifílico de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 muestra un esquema sintético para la preparación de copolímeros de injerto a base de polietileno usando un material de partida de poli(etileno-co-acetato de vinilo) (no de acuerdo con la invención).

La figura 2 muestra el aumento del peso molecular observado por GPC para el injerto de óxido de etileno a partir de un copolímero de etileno-co-acetato de vinilo (no de acuerdo con la invención).

La figura 3a muestra valores de calorimetría diferencial de barrido de EVA injertado con cadenas laterales cortas de óxido de etileno (no de acuerdo con la invención)

25 La figura 3b muestra valores de calorimetría diferencial de barrido de EVA injertado con cadenas laterales largas de óxido de etileno (no de acuerdo con la invención).

La figura 4 muestra una representación gráfica de un análisis termogravimétrico de un copolímero de injerto.

La figura 5 muestra los resultados de ensayo que correlacionan la longitud de la cadena lateral con la transparencia por disolución de polímeros injertados en agua en función de la temperatura.

30 La figura 6 muestra un esquema sintético para la preparación de polipropileno-injerto-poli(óxido de etileno) usando material de partida de polipropileno injertado con anhídrido maleico.

La figura 7 muestra un esquema ilustrativo de elaboración oxoaniónica de resinas EVA 360 comercialmente disponibles.

Las figuras 8-15 muestran una representación gráfica de datos de barrido de temperatura por DMA de conservación (G') y pérdida (G'') por frecuencia de un polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; una mezcla de 10% de PEO-90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; y una mezcla de 10% de un copolímero injertado con 90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (no de acuerdo con la invención).

- 5 Las figuras 16-18 muestran una representación gráfica de los datos de barrido de frecuencia por DMA delta por temperatura de muestras de un polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; una mezcla de 10% de PEO-90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; y una mezcla de 10% de un copolímero injertado con 90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (no de acuerdo con la invención).

- 10 La figura 19 muestra los resultados de permeabilidad de dos películas de polímeros injertados de muestra y mezclas de películas no injertadas.

La figura 20 muestra una representación gráfica de la tangente delta de muestras de un polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; una mezcla de 10% de un copolímero injertado con 90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta antes y después de empapamiento (no de acuerdo con la invención).

La figura 21 muestra los ángulos de contacto de diversas muestras de películas injertadas y no injertadas.

- 15 La figura 22 muestra los datos de deformación por tensión que demuestran que las propiedades físicas del material se mantienen después del proceso de injerto de la presente invención.

Descripción detallada

En general, la presente invención describe un procedimiento para la modificación química de poliolefinas de consumo por medio de un método de injerto químico para desarrollar copolímeros anfifílicos.

- 20 Utilizando la funcionalidad anhídrido maleico a lo largo de la cadena principal de polipropileno de una resina de consumo para crear un grupo lateral de injerto, podría incorporarse finalmente una gama muy amplia de compuestos químicos funcionales. Las aplicaciones potenciales de estos sistemas polímeros funcionalizados son igualmente tan amplias como se describe detalladamente a continuación.

- 25 Una o más realizaciones de la presente invención describen un procedimiento para preparar copolímeros de injerto anfifílicos por injerto de cadenas laterales de poli(óxido de etileno) o de polilactida en una plataforma de polipropileno isotáctico injertado con anhídrido maleico usando química de polimerización por apertura de anillo oxoaniónica. A continuación, la descripción que se refiere a polímeros de injerto a base de polietileno no está de acuerdo con la presente invención, pero es útil para comprender la invención. La Tabla 1 presenta una muestra ilustrativa de plataformas de etileno-acetato de vinilo (EVA) que se pueden usar en la presente invención y el polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta usado como compuesto comparativo y usado como un componente de la mezcla para las muestras. La Tabla 2 presenta una muestra ilustrativa de copolímeros de poli(alcohol vinílico)-*injerto*-poli(óxido de etileno) (PVOH-*g*-PEO). Las tablas 1 y 2 no son una lista exhaustiva de plataformas de EVA y copolímeros de PVOH-*g*-PEO que se pueden usar sino más bien una lista ilustrativa de plataformas de EVA y copolímeros de PVOH-*g*-PEO que se pueden usar. Se utilizaron muestras comercialmente disponibles de poli(óxido de etileno) (PEO) de 5.000 y 200.000 g/mol, descrito en la presente memoria como PEO 5 kDa y PEO 200 kDa, respectivamente, y también se usaron como componentes de mezcla para las muestras.

Tabla 1

Muestra	Densidad (g/cm ³) ASTM D792	MI (g/10 min) ASTM D1238	Contenido del comonomero acetato de vinilo en peso
Z.N. LLDPE	0,92	1	
EVA 360	0,948	2	25%
EVA 460	0,941	2,5	18%
EVA 660	0,933	2,5	12%
EVA 760	0,93	2	9,30%

Tabla 2

Nomenclatura	Peso molecular (kDa) ^a	Número de intervalos medios -CH ₂ -CH ₂ - (Densidad de cepillo) ^b	Unidades medias de EO en cepillo (n) ^c	Ganancia de masa (%)
PVOH360-g-PEO1	112,1	14,0	16	182
PVOH360-g-PEO2	176,9	14,0	31	346
PVOH360-g-PEO5	320,4	14,0	63	707
PVOH360-g-PEO6	414,0	14,0	84	943
PVOH360-g-PEO7	476,4	14,0	98	1095
PVOH460-g-PEO2	148,7	17,4	33	299
PVOH460-g-PEO3	221,9	17,4	55	495
PVOH460-g-PEO3,5	245,4	17,4	62	558
PVOH460-g-PEO4	281,1	17,4	72	654
PVOH460-g-PEO7	447,6	17,4	122	1100
PVOH660-g-PEO2	180,6	25,3	51	314
PVOH660-g-PEO3,5	283,4	25,3	89	550
PVOH660-g-PEO14	994,6	25,3	352	2181
PVOH760-g-PEO0,25	82,0	35,7	9	39
PVOH760-g-PEO1,02	153,3	35,7	36	160
PVOH760-g-PEO1,07	157,9	35,7	38	168
PVOH760-g-PEO3,64	395,8	35,7	130	572
PVOH760-g-PEO4,05	433,8	35,7	145	636
PVOH760-g-PEO6,98	704,9	35,7	249	1097

$$^a M_n = M_{n\text{PVOH}} * (1 + n * 44/28)$$

$$^b D = (M_{n\text{PVOH}}/[OH])/28$$

$$^c n = ([EO]/[E])/(28*[OH])$$

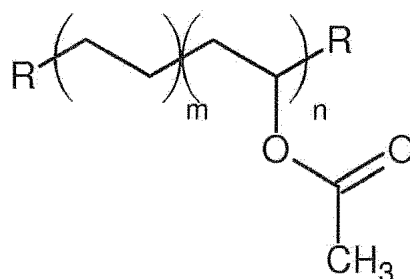
5 En cuanto a la nomenclatura de los copolímeros injertados descritos en la presente memoria, por ejemplo PVOH360-g-PEO7, la utilizada para describir los copolímeros de injerto preparados es PVOH-###-PEO*, donde ### se refiere al polímero de etileno-alcohol vinílico de partida, es decir 360 se refiere a EVA 360. El número entero * es la relación entre las unidades de injerto de óxido de etileno, valor p en la Figura 1, y el número medio de unidades de etileno en la cadena principal del polímero, valor n en la Figura 1.

10 Materiales a base de polietileno (No de acuerdo con la invención)

Los EVA son polímeros de consumo a base de olefinas usados ampliamente en dispositivos médicos y fácil y comercialmente disponibles en un amplio intervalo de porcentajes de acetato de vinilo y de pesos moleculares. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) tienen porcentajes en peso de acetato de vinilo que varía generalmente de 10 a 40%. Los copolímeros de EVA se aproximan a los materiales elastómeros en suavidad y flexibilidad, incluso pueden ser tratados como otros termoplásticos. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) tienen buena transparencia y brillo, propiedades de barrera, tenacidad a baja temperatura, resistencia a las grietas por tensión, son adhesivos termofusibles, tienen propiedades impermeabilizantes y resistencia a la radiación UV.

En una o más realizaciones, el procedimiento utiliza etileno-acetato de vinilo (EVA) producido comercialmente como material de partida. Estos son polímeros olefínicos constituidos por una cadena principal de polietileno con grupos de acetato de vinilo a lo largo de la cadena principal. Por modificación del grupo de acetato de vinilo (VA), se produce un sistema a base de polietileno con grupos laterales a lo largo de la cadena principal de funcionalidad química diseñada. Utilizando la cadena lateral de acetato de vinilo existente de un copolímero de etileno-acetato de vinilo producido comercialmente, se fijan los puntos de modificación del proceso de síntesis de EVA y no se altera la cadena principal de polietileno durante el proceso de modificación química. El EVA de partida se prepara preferiblemente por una copolimerización por radicales libres a alta presión de etileno y acetato de vinilo, estando marcados los grupos finales del material de partida y el copolímero injertado resultante por el iniciador de radicales empleado y las condiciones de reacción en las que se realizó la copolimerización. Como punto de partida se puede elegir un polímero comercialmente disponible adecuado puesto que el grupo funcional necesario, un grupo hidroxilo, ha sido ya incorporado a la cadena principal de la poliolefina como consecuencia de la reacción química de polimerización. Para preparar los copolímeros de injerto de la presente invención se pueden usar diversos polímeros de EVAc hidrolizados comercialmente disponibles, etileno-alcoholes vinílicos y fuentes de EVAc, incluyendo aunque sin limitación, resinas Elvax® (DuPont™), Elevate® (Westlake Chemical™) y Ultrathene® (Lyondell Basell™). Debido a que el procedimiento mantiene la cadena principal de PE del material de partida, los grupos finales del copolímero de injerto resultantes serán controlados por el material de partida del EVA. Como otras propiedades básicas de los materiales, por ejemplo, la longitud de las unidades de etileno presentes en el copolímero de EVA, no es cambiada durante el injerto por polimerización y por tanto el punto de fusión de la cadena principal solo se alterará ligeramente. El número de sitios de modificación dependería del porcentaje de acetato de vinilo incorporado a lo largo de la cadena principal de polietileno del material de partida. Por la modificación de las cadenas laterales de VA, el procedimiento se puede usar para producir un copolímero de polietileno (PE) con funcionalidad altamente diseñable. A diferencia de otros procesos de modificación conocidos en la técnica, este proceso mantiene la cadena principal de PE y no influye perjudicialmente sobre la dispersidad del PE ni da como resultado reacciones laterales o secundarias indeseables. El mantenimiento de un índice de dispersidad (PDI) estrecho es una indicación de que no ocurría la reticulación ni/o la escisión de cadenas. Se mantiene una distribución estrecha de pesos moleculares para el brazo lateral injertado. El índice de dispersidad deseado de los copolímeros injertados resultantes de la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 1,05 a 1,25.

En una realización, los copolímeros de injerto a base de polietileno se prepararán a partir de un material de partida de poli(etileno-co-acetato de vinilo) como se muestra en la Figura 1. Se usa polimerización por apertura de anillo controlada para injertar cadenas laterales polímeras de óxido de etileno en la cadena principal de polietileno para preparar copolímeros de polietileno-*injerto*-poli(óxido de etileno)(PE-*g*-PEO) que tengan grupos laterales funcionalizados. La incorporación de cadenas laterales hidrófilas de poli(óxido de etileno)(PEO) en la cadena principal de polietileno dará como resultado un copolímero con características anfífilas deseadas. La densidad de injerto de las cadenas laterales de PEO se puede variar con la elección de la composición del copolímero de EVA de partida. Las composiciones de EVA con mayor contenido de acetato de vinilo darán mayor frecuencia de injerto a lo largo de la cadena principal, siendo la consecuencia menores unidades de etileno entre ramificaciones y por tanto se proporciona un medio de controlar las características de fusión de la cadena principal. La relación entre el contenido hidrófobo e hidrófilo en los copolímeros de injerto se puede ajustar independientemente con el grado de polimerización de óxido de etileno. En una o más realizaciones, se pueden usar como materiales de plataforma copolímeros de etileno y acetato de vinilo que varían en el contenido de acetato de vinilo de 9 a 40% y en los índices de fluidez de 0,3 a 500 dg/min. Un material de partida ilustrativo puede tener la siguiente estructura:



Como se muestra en la Figura 1, los copolímeros de injerto anfífilicos se preparan en una secuencia de síntesis de dos etapas. En primer lugar, se realiza una reacción de hidrólisis en la plataforma de EVA en donde se separan las unidades de acetato para producir copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y un coproducto de acetato de metilo. En una realización, las unidades de acetato se separarán por reacción con metóxido de potasio y el coproducto de acetato de metilo se separará por destilación. El alcóxido de potasio polimérico resultante se usa entonces para iniciar la polimerización por apertura de anillo (ROP) de óxido de etileno. En la segunda etapa del proceso, se realiza la polimerización oxoaniónica en los copolímeros de etileno y acetato de vinilo para producir una amplia gama de nuevos copolímeros de injerto a base de polietileno.

5 El contenido de unidades de hidroxilo y la longitud de la secuencia de las unidades de etileno a lo largo de la cadena principal del material de partida son variables. Esta longitud de la secuencia de las unidades de etileno a lo largo de la cadena principal condiciona el punto de fusión correspondiente del copolímero, así como la resistencia eventual del producto final. La etapa de polimerización oxoaniónica permite un injerto bien controlado a partir del proceso para la generación de copolímeros de injerto. La naturaleza química de los injertos se puede variar para que incluya grupos laterales que a su vez incluyan, aunque sin limitación, copolímeros de poli(óxido de etileno), polilactida, poliglicolida, policaprolactona o poliésteres. Los brazos laterales injertados pueden ser cristalinos o amorfos, hidrófilos o hidrófobos y resistentes o sensibles a la hidrólisis.

10 Las condiciones de reacción serán tales que la ROP proseguirá de manera viva. Los copolímeros de injerto resultantes tendrán una dispersidad estrecha de longitudes de injerto de las cadenas laterales y una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico de 1,05 a 1,25. Para promover la polimerización por apertura de anillo oxoaniónica se pueden tener en consideración dos esquemas de reacción generales. Un esquema de reacción general para promover la polimerización por apertura de anillo oxoaniónica es el uso de sales alcóxidos derivadas de la desprotonación de copolímeros de EVOH con potasio, rubidio o cesio como contraiones. 15 Un segundo esquema de reacción general para promover la polimerización por apertura de anillo oxoaniónica es el uso de órgano-catálisis directamente a partir de los copolímeros de EVOH. Los monómeros para la polimerización por injerto se pueden seleccionar de la gama de monómeros cíclicos que se sabe que experimentan una polimerización por apertura de anillo oxoaniónica incluyendo, aunque sin limitación, óxido de etileno, oxetano y ésteres cíclicos incluyendo lactidas y lactonas.

20 La selección de las condiciones de reacción para realizar la polimerización por apertura de anillo oxoaniónica controlada incluye el uso de disolvente anhidros y una temperatura de reacción en el intervalo de -20 a 100°C. Se prefiere una temperatura de reacción mayor que 30°C para conseguir mayores velocidades de reacción. Las presiones de reacción variarán de acuerdo con las composiciones de reacción. Se prefiere una presión de reacción igual o ligeramente mayor que la presión atmosférica. Se prefiere una dispersidad estrecha de longitudes de injerto de las cadenas laterales. La separación de partes alicuotas durante la ROP permitirá una variación sistemática del grado de polimerización de las cadenas laterales de óxido de etileno. El peso molecular y la densidad de injerto de las cadenas laterales de los copolímeros de polietileno-*injerto*-poli(óxido de etileno)(PE-*g*-PEO) resultantes estarán en función del copolímero de EVA de partida, y el grado de polimerización estará en función directa del tiempo que dure la realización de la ROP. Por tanto, el procedimiento de la presente invención permite un nivel excelente de control de los valores de *n*, *m* y *p*. La selección del intervalo de los valores molares de *n*, *m* y *p* puede abarcar el intervalo de 2 a 40 por ciento en moles para *n*, 98 a 60 por ciento en moles para *m* y 5 a 500 unidades de óxido de etileno para *p*. Los intervalos preferidos abarcarán los valores de *n*, *m* y *p* que estén presentes en los copolímeros de EVAc fácilmente disponibles. Por tanto, el procedimiento permite un amplio intervalo de control de las composiciones resultantes de copolímero.

35 Los disolventes para realizar la polimerización por apertura de anillo oxoaniónica controlada de la presente invención se pueden seleccionar entre una gama de disolventes apróticos polares o una mezcla de dichos disolventes incluyendo, aunque sin limitación, tetrahidrofurano, diglima, tolueno o sus mezclas.

40 El análisis de la composición de los copolímeros de injerto resultantes de la presente invención se puede realizar usando espectroscopia de ¹H y ¹³C NMR, así como por análisis del peso molecular usando cromatografía de permeabilidad en gel.

45 Como se muestra en la Figura 2 y en la Tabla 3, el aumento del peso molecular se observa por GPC para el injerto de óxido de etileno a partir del copolímero de etileno-*co*-acetato de vinilo. El aumento del peso molecular de los copolímeros injertados es evidente por los tiempos de elución más rápidos observados por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC). Los datos representativos se muestran en la Figura 2 y en la Tabla 3 para el injerto de óxido de etileno a partir del copolímero aleatorio de etileno y alcohol vinílico, que se obtuvo por hidrólisis de los copolímeros aleatorios de etileno (acetato de vinilo) correspondientes. Los datos de los pesos moleculares presentados en la Tabla 3 muestran el PDI (índice de polidispersidad o índice de dispersidad) se mantienen para el injerto de óxido de etileno a partir de un copolímero de etileno-*co*-acetato de vinilo, lo que indica una degradación de la cadena principal del polímero o que no ocurre una reticulación durante el proceso de reacción de injerto.

50 Los datos de los pesos moleculares tabulados se proporcionan a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Polímero	M _n [kDa]	M _w [kDa]	PDI
P(E- <i>co</i> -(VA- <i>injerto</i> -EO)) ₁	78,2	226,2	2,90
P(E- <i>co</i> -VA)	52,0	148,6	2,85

A medida que aumenta el grado de polimerización de las cadenas laterales de óxido de etileno, las cadenas laterales de poli(óxido de etileno)(PEO) exceden el peso molecular crítico necesario para llegar a ser semicristalinas y por tanto cristalizarán las cadenas laterales. Utilizando la funcionalidad VA a lo largo de la cadena principal de PE para crear un grupo lateral de injerto, podría ser incorporado finalmente por el procedimiento un amplio intervalo de compuestos químicos funcionales. Será igualmente amplia la aplicación potencial de estos sistemas poliméricos funcionalizados.

Se puede usar el análisis térmico por calorimetría de exploración diferencial (DSC) para determinar la temperatura de transición vítrea y los puntos de fusión de los copolímeros de injerto semicristalinos resultantes. Se puede usar el análisis térmico por DSC para establecer el carácter semicristalino dual esperado de los copolímeros resultantes, y se puede realizar el análisis termogravimétrico (TGA) para proporcionar una indicación del límite superior de la estabilidad de la temperatura de los copolímeros resultantes.

Como se muestra en las Figuras 3a y 3b, los valores de la DSC resaltan la capacidad del proceso de injerto para crear una cadena lateral amorfa o semicristalina por modificación del peso molecular de la cadena lateral. La Figura 3a muestra EVA injertado con cadenas laterales cortas de óxido de etileno. La Figura 3b muestra EVA injertado con cadenas laterales largas de óxido de etileno.

Como se muestra en la Figura 4 y en la Tabla 4, el análisis termogravimétrico de un copolímero de injerto PVOH 660-g-PEO14) en una muestra PEO-900 kDa indica que la estabilidad del copolímero de injerto es comparable con el PEO homopolímero comercial de peso molecular superalto.

Tabla 4

Polímeros de injerto	PVOH660-g-PEO14	PEO-900 kDa
Temperatura @ Pérdida de peso 2%	320°C	360°C
Carbón residual	2,6%	2,5%

Para mostrar adhesión controlada de las películas injertadas con PE, se prensó hasta fusión una muestra de PE-g-PEO, PEO puro y HDPE hasta películas delgadas. Las películas delgadas de PE-g-PEO y PEO puro se prensaron hasta fusión sobre películas de HDPE a 150°C. Se demostró que PE-g-PEO pueden ser muy adhesivos al HDPE, pero PEO puro no se adhiere en absoluto a HDPE.

Como se muestra en la Figura 5, la frecuencia del PEO a lo largo de la cadena principal de PVOH y la longitud de las cadenas laterales se pueden controlar cuando se disuelve el polímero. La Figura 5 muestra los resultados de ensayo que correlacionan la longitud de las cadenas laterales y la transparencia por disolución de los polímeros injertados. Como se muestra en la Figura 5, en los casos en los que los copolímeros tienen la misma cadena principal de PVOH, los polímeros con un cepillo más largo tienen un punto de transparencia y turbidez menor. Como se muestra en la Figura 5, en los casos en los que los copolímeros tienen una longitud de cepillo similar, los copolímeros con mayor densidad de cepillo tienen un punto de transparencia y turbidez menor. Por tanto, como se muestra en la Figura 5, el punto de miscibilidad en agua se puede controlar adaptando las longitudes de las cadenas laterales y seleccionando las resinas base con relación a la frecuencia de las cadenas laterales.

La Tabla 5 muestra un resumen de la calorimetría de exploración diferencial de diversos copolímeros injertados.

Tabla 5

Muestra	PEO Tm (°C)	Tc (°C)	Flujo térmico (J/g)	Cristalinidad ^a
PVOH360-g-PEO1	18	57	34	17
PVOH360-g-PEO2	40	54	82	40
PVOH360-g-PEO5	52	28	119	58
PVOH360-g-PEO6	54	30	126	61
PVOH360-g-PEO7	62	39	126	62
PVOH460-g-PEO3	51	25	89	43
PVOH460-g-PEO3,5	53	29	97	47

Muestra	PEO Tm (°C)	Tc (°C)	Flujo térmico (J/g)	Cristalinidad ^a
PVOH460-g-PEO7	55	32	135	66
PVOH660-g-PEO2	51	24	94	46
PVOH660-g-PEO3,5	54	32	113	55
PVOH660-g-PEO14	61	39	157	77
PVOH760-g-PEO0,25	20	-39	~0	~0
PVOH760-g-PEO1	44	12	42	21
PVOH760-g-PEO4	64	31	125	61
PVOH760-g-PEO7	66	31	131	64

^a $\Delta H_{\text{cristalinidad 100\%}} = 205 \text{ J/g}$

J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2006, 44, 3042-3052.

Como se muestra en la Tabla 5, los valores de Tm, Tc y cristalinidad aumentan a medida que aumenta el número de unidades de repetición en el cepillo. El grado de polimerización de PEO se puede establecer por el Tm del PEO.

5 Poli(ácido láctico) (PLA)

En otra realización de la presente invención, las cadenas laterales injertadas pueden comprender poli(ácido láctico)(PLA) que produce un copolímero resultante que tiene un carácter dual semicristalino. El poli(ácido láctico) es un polímero biocompatible que procede de una fuente renovable. La transpirabilidad se conseguiría por hidrólisis selectiva de las cadenas laterales de polilactida para generar membranas porosas.

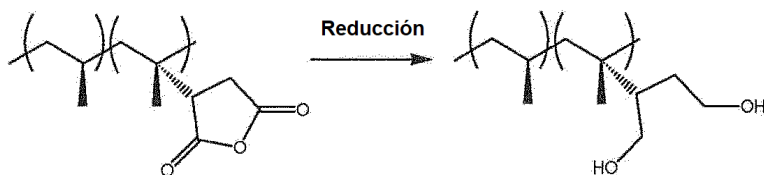
- 10 En una realización, el EVOH se usa como plataforma de partida para la preparación de nuevos copolímeros de polietileno-injerto-polilactida (PE-g-PLA). La densidad de injerto de las cadenas laterales de PLA se puede variar eligiendo la composición del copolímero de EVOH de partida y la relación entre el contenido hidrófobo y el hidrolizable se puede ajustar independientemente por el grado de polimerización de lactida. La lactida procede de fuentes renovables y PLA es un polímero biocompatible, confiriendo así ventajas medioambientales con relación a
- 15 los polietilenos convencionales derivados del petróleo. La hidrólisis parcial, o completa, de las cadenas laterales de PLA injertado generan porosidad en los copolímeros de PE-g-PLA, lo que conduce a la transpirabilidad de las membranas de estas composiciones con la ventaja adicional de que el porógeno extraído es simplemente ácido láctico.

Materiales a base de polipropileno

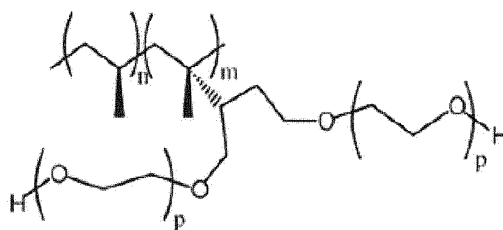
- 20 En la realización de la presente invención, se usa polipropileno como el sustrato de la plataforma de poliolefina. Como se muestra en la Figura 6, el sustrato básico será polipropileno injertado con anhídrido maleico. El polipropileno injertado con anhídrido maleico es un material de consumo disponible en una gama de composiciones.

- 25 La selección de polipropileno injertado con anhídrido maleico preferido tendrá porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico, y en consecuencia la cantidad de diol después de la reducción del anhídrido maleico, en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; y valores molares de unidades de propileno en el intervalo de 98 a 90 por ciento en moles. Los intervalos preferidos abarcarán los valores de anhídrido maleico injertado que están presentes en el polipropileno injertado con anhídrido maleico comercial y fácilmente disponible.

- 30 Incluso otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros a base de polipropileno anfífilicos que comprende obtener un polipropileno injertado con anhídrido maleico en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas está en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno están en el intervalo de 98 a 90 por ciento en moles; hacer reaccionar el polipropileno injertado con anhídrido maleico con un agente reductor para preparar un copolímero de iPP-diol, en donde el contenido de diol es igual al porcentaje molar de las unidades de anhídrido maleico injertadas originalmente;



realizar la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno del copolímero de iPP-diol; y aislar un copolímero de iPP-*g*-PEO anfifílico que tiene la estructura:



5 estando los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles y en consecuencia estando la cantidad de diol después de la reducción del anhídrido maleico en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; estando los valores molares de unidades de propileno en el intervalo de 98 a 90 por ciento en moles y estando p en el intervalo de 5 a 500.

10 De acuerdo con una o más de las realizaciones del procedimiento de la presente invención, los valores de propileno en porcentaje molar están en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles, los valores molares de diol derivado de la reducción de anhídrido maleico están en el intervalo de 10 a 2 por ciento en moles y los valores molares de p están en el intervalo de 5 a 400 por ciento en moles.

15 De acuerdo con una o más realizaciones del procedimiento de la presente invención, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción en el intervalo de -20 a 100°C. En una realización, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción mayor que 30°C. En otra realización, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción de 90°C.

De acuerdo con una o más realizaciones del procedimiento de la presente invención, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza en condiciones alcalinas.

20 De acuerdo con una realización del procedimiento de la presente invención, la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza utilizando 1,3 propano-sultona.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de iPP-*g*-PEO anfifílico tiene un índice de dispersidad en el intervalo de 2 a 8.

25 La polimerización por apertura de anillo oxoaniónica controlada de óxido de etileno proporcionará composiciones de iPP-*g*-PEO. La densidad de injerto de las cadenas laterales de PEO se puede variar eligiendo la composición del copolímero de iPP-diol de partida. La relación entre el contenido hidrófobo y el hidrófilo se puede ajustar independientemente por el grado de polimerización de óxido de etileno. El procedimiento de la presente invención proporciona una amplia gama de control con relación a las composiciones de muestra. El peso molecular y la densidad de injerto de las cadenas laterales serán función del polipropileno injertado con anhídrido maleico de partida, y el control de la longitud de las cadenas laterales será función directa de la duración del tiempo en el que se realiza la ROP de óxido de etileno. Las películas y membranas transpirables se pueden preparar a partir de copolímeros de PP-*g*-PEO, y sus mezclas, por moldeo por compresión o colada de películas. Las membranas transpirables se pueden preparar a partir de los copolímeros de PP-*g*-PEO.

35 Los copolímeros de PP-*g*-PEO también se podrían usar como compatibilizadores entre dos sistemas poliméricos incompatibles siendo un componente a base de PP, o teniendo una afinidad para PP, y teniendo el otro una afinidad para PEO, mejorando la dispersión de la fase secundaria y la interacción entre las dos fases dando como resultado un mejor comportamiento físico, así como proporcionando una mejor consistencia del producto. Los copolímeros de PP-*g*-PEO de la presente invención también se pueden usar como agente de tenacidad para aumentar las características de comportamiento físicos del polipropileno, incluyendo la resistencia al impacto, al desgarramiento o a la perforación.

40

Otros aditivos podrían ser introducidos igualmente en la interfase entre el propileno y la fase secundaria, tal como grafeno exfoliado o plaquetas de arcilla para mejorar las propiedades de barrera al oxígeno. Se podrían incorporar igualmente eliminadores de oxígeno. Debido al alto nivel de dispersión y la propensión del aditivo a moverse hasta la interfase de la mezcla, sería necesario incorporar menores niveles de aditivos para un mayor nivel de comportamiento y mejor eficacia.

Los métodos de fabricación para producir artículos a partir de los copolímeros de PP-g-PEO modificados por injerto incluyen, aunque sin limitación, películas de una sola capa o múltiples capas que son sopladas, coladas, extruidas o revestidas por extrusión. Los productos finales se pueden preparar por moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado, incluyendo la fabricación de fibras.

Los aditivos que se pueden añadir a los copolímeros de PP-g-PEO modificados por injerto, películas de mezclas o múltiples capas que comprenden los copolímeros a base de EVA modificados por injerto, incluyen aunque sin limitación, partículas orgánicas o inorgánicas, tales como talco, arcilla, fibras de madera o carbono, aceites y otras cargas que incluyen otros materiales poliméricos, agentes de refuerzo, estabilizadores, colorantes y coadyuvantes de tratamiento.

Ejemplo 1: plataforma de EVA (no de acuerdo con la invención)

En una realización ilustrativa de la presente invención, el procedimiento de la presente invención se usa para realizar un injerto de cadenas laterales de polímeros por medio de la elaboración oxoaniónica sobre un modelo EVA 360 usando una polimerización por apertura de anillo controlada de óxido de etileno para producir copolímeros de polietileno-*injerto*-poli(óxido de polietileno)(PE-*g*-PEO) en condiciones alcalinas seguido por la elaboración adicional del EVOH generado *in-situ* por reacción con 1,3 propano-sultona. El procedimiento de la presente invención permite también la capacidad de modelar la longitud de la cadena lateral para posibilitar la mejora adicional de la modificación de las propiedades, particularmente para la optimización de la transpirabilidad, mejora de la tenacidad como la sujeción de cadenas y compatibilidad en la mezcla o composición. La densidad de injerto de las cadenas laterales de PEO se puede variar eligiendo la composición del copolímero de EVA de partida, y la relación entre el contenido hidrófobo y el hidrófilo se puede ajustar independientemente por el grado de polimerización del óxido de etileno. Los copolímeros de injerto anfífilos de la presente invención se pueden usar en diversas aplicaciones incluyendo, aunque sin limitación, elastómero termoplástico, películas, fibras, telas, geles, materiales de empaquetamiento transpirables, aditivo para sistemas biodegradables, tensioactivos, aditivos antiestáticos, compatibilizadores de polímeros, catalizadores de transferencia de fases, electrolitos de polímeros sólidos, y polímeros biocompatibles o, la incorporación en los materiales antes citados.

Como se muestra en la Figura 7, un (1) equivalente de EVA 360 se disolvió en tolueno a 90°C y se realizó una reacción de hidrólisis en EVA 360 usando 2,5 equivalentes de metóxido de potasio en 5 equivalentes de disolvente diglima a 50°C durante un periodo de un día. El alcóxido de potasio polimérico resultante se usó entonces para iniciar la polimerización por apertura de anillo (ROP) de óxido de etileno. En la segunda etapa del procedimiento, la polimerización oxoaniónica se realiza en copolímeros de etileno y acetato de vinilo para producir una amplia gama de nuevos copolímeros de injerto a base de polietileno.

Aplicaciones

El polietileno (PE) es globalmente uno de los materiales poliméricos más ampliamente usados. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) en particular se usa en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo un componente de películas para productos de empaquetamiento y dispositivos médicos. Son materiales poliméricos que han sido usados en la industria de dispositivos médicos durante décadas y son tanto de bajo coste como reciclables. La capacidad de la presente invención para incorporar un grupo funcional injertado a lo largo de la cadena principal de un PE convencional permitiría mejoras adicionales del comportamiento y de las aplicaciones de los materiales a base de PE. Debido a que la cadena principal fundamental de la resina polimérica resultante sería todavía PE, la resina químicamente modificada resultante podría todavía ser fácilmente reciclable.

Aunque en la técnica anterior se pueden encontrar métodos para conseguir la transpirabilidad o porosidad de películas para empaquetamiento, ninguno de los métodos conocidos ofrece el equilibrio de características físicas requeridas, barrera antimicrobiana, adaptabilidad comercial y punto de precio potencial de la película de banda superior transpirable a base de resina de consumo como se describe en la presente invención.

En otro aspecto de la presente invención, el copolímero de injerto anfífilo se incorpora a una mezcla de resinas de consumo para crear una película de banda superior transpirable para empaquetamiento primario para dispositivos médicos que es capaz de resistir la esterilización con óxido de etileno. La película podría proporcionar las características físicas de comportamiento de una película polimérica con la transpirabilidad de papel, manteniendo mientras también las propiedades de barrera para microbios. Las películas transpirables abordan problemas de altitud experimentados con los paquetes primarios no transpirables que pueden dar como resultado juntas abiertas debido a los problemas de diferencia de presión. Por tanto, se pueden usar películas transpirables en el transporte aéreo y en zonas geográficas con mayor altitud. Las películas y membranas transpirables se pueden preparar a partir de copolímeros de PVOH-g-PEO y sus mezclas, por moldeo por compresión o colada de películas.

- 5 Los copolímeros de PVOH-g-PEO también podrían usarse como compatibilizadores entre dos sistemas poliméricos incompatibles siendo un componente a base de PE, o teniendo una afinidad para PE, y teniendo el otro una afinidad para PEO, mejorando la dispersión de la fase secundaria y la interacción entre las dos fases dando como resultado un mejor comportamiento físico, así como proporcionando mejor consistencia del producto. Otros aditivos podrían ser incorporados igualmente a la interfase entre el polietileno y la fase secundaria.
- Se prepararon dos (2) películas de polímeros injertados con PE y se analizaron para determinar si las películas injertadas con PE podrían alcanzar los requisitos de permeabilidad y de barrera antimicrobiana para permitir la aplicación potencial como bandas superiores transpirables para empaquetamiento primario de dispositivos médicos.
- 10 Las dos (2) películas de polímeros injertados con PE estaban compuestas por PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta que tenía una densidad de 0,92 g/cm³ (medida usando ASTM D792) y un índice de fusión de 1 g/10 minutos (medido usando ASTM D1238) como sigue:
- Película A: PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (84%), PVOH760-g-PEO7(6%), PEO (10%); y
Película B: PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (70%), PVOH660-g-PEO14 (5%), PEO (25%).
- 15 Las dos (2) películas de polímero injertado con PE se analizaron frente a una película no injertada (Película C compuesta por PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (55%) y PEO (45%)).
- 20 Las películas se prepararon por mezclamiento en masa fundida que se realizó en un mezclador de doble husillo (por ejemplo Brabender modelo R.E.E. 6). El mezclamiento se realizó a una velocidad del rotor de 20 rpm a 160°C. La película se preparó usando una secuencia de alimentación en la que se alimentó el PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta al primer mezclador, seguido de PVOH-g-PEO y finalmente PEO comercial. La velocidad del rotor aumentó hasta 60 rpm por la fusión de los materiales de alimentación. La temperatura se mantuvo a 160°C durante 10 minutos. Cuando se completó el mezclamiento de los lotes, las mezclas se enfriaron bruscamente de forma rápida en nitrógeno líquido hasta congelación de la estructura. Para preparar las películas, las mezclas se colocaron entre láminas de películas Kapton y luego se colocaron entre las platinas metálicas calentadas de una prensa de compresión (Carver, Inc). El espesor de las películas se controló con una chapa de acero de 0,1 mm a 150°C y 103 MPa (15000 psi) durante 2 minutos. Las películas se enfriaron en nitrógeno líquido una vez retiradas de las placas calientes. Se obtuvieron películas porosas a partir de las mezclas prensadas, seguido de extracción de PEO con agua a temperatura ambiente durante 12 horas.
- 25 Por examen visual, las películas de polímero injertado con PE eran más transparentes y homogéneas en comparación con la película no injertada (Película C compuesta por PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (55%) y PEO (45%)). La película no injertada (Película C compuesta por PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (55%) y PEO (45%)) tiene fases distintas, huecos y no es transparente que es un indicador visual importante de incompatibilidad y no homogeneidad en la película no injertada. El examen visual de las películas injertadas demuestra que la adición del PVOH-g-PEO es un compatibilizador para el PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta y PEO.
- 30 Las Figuras 8-15 muestran los datos de DMA por frecuencia. Los barridos de temperatura indican que la muestra de la mezcla de 10% de PVOH-g-PEO/90% de Z-N LLDPE tiene un módulo de más consistencia G' (conservación) y G'' (pérdida) en el intervalo de temperatura de al menos -50°C a 70°C en un amplio intervalo de frecuencias de al menos 0,1 Hz a 100 Hz. Siendo los módulos equivalentes o mayores en al menos el intervalo de temperatura dado. Estos datos de G' y G'' también indican que la muestra de la mezcla de 10% de PVOH-g-PEO/90% de Z-N LLDPE tiene al menos características suavizantes a temperaturas elevadas, >40°C. Obsérvese que hay un módulo de pérdida (G'') ligeramente menor para la muestra de la mezcla de 10% de PVOH-g-PEO/90% de Z-N LLDPE específicamente a -10°C en comparación con la muestra de Z-N LLDPE neta. Esto no se considera sorprendente en comparación con la tendencia global de la muestra de la mezcla en función de la temperatura y la frecuencia.
- 35 Las Figuras 16-18 muestran una representación gráfica de la tangente delta de muestras de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; una mezcla de 10% de PEO-90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta; y una mezcla de 10% de un copolímero injertado de la presente invención con 90% de polietileno lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta. Las curvas de la tangente delta a 10, 30 y 50°C, para la muestra de la mezcla de 10% de PVOH-g-PEO/90% de Z-N LLDPE presentan la tangente delta menor, especialmente a las frecuencias menores, <10 Hz. Esto demuestra que este material tendrá mejor forma y estabilidad dimensional en el intervalo de temperaturas para aplicaciones comerciales, tales como dispositivos médicos, que podrían ser esterilizados y/o conservados con EtO en ambientes controlados y usados en climas tropicales. Los datos de baja frecuencia, 0,1 Hz, sugieren que este material tendrá mejor fluencia y resistencia a la deformación por compresión en el intervalo de temperaturas al que también deberían ser expuestos los productos comerciales. Esta es una propiedad ventajosa para mantener el comportamiento funcional de los productos que comprenden al menos un componente constituido por el polímero de PVOH-g-PEO en la vida útil del producto, especialmente si están bajo tensiones de moldeo o de ensamblaje.
- 40 Como se muestra en la Figura 19, las películas de polímero injertado de PE se pueden controlar para que sean permeables para permitir transpirabilidad teniendo mientras al mismo tiempo un porcentaje de penetración que sea

menor que 0,1%, proporcionando así una barrera antimicrobiana en comparación con la película no injertada de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta (55%) y PEO (45%) que no es una barrera antimicrobiana y es totalmente permeable. Una película estaba compuesta de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta que tenía una densidad de 0,92 g/cm³ y un índice de fusión de 1 g/10 minutos, mientras que una barrera antimicrobiana no sería permeable y generalmente no permitiría la penetración de aire como se define en la norma ISO 11607.

La polimerización por apertura de anillo oxoaniónica controlada de óxido de etileno proporcionará composiciones de iPE-g-PEO. La densidad de injerto de las cadenas laterales de PEO se puede variar eligiendo la composición del copolímero de iPE-diol de partida. La relación entre el contenido hidrófobo y el hidrófilo se puede ajustar independientemente por el grado de polimerización del óxido de etileno. El procedimiento de la presente invención proporciona un amplio intervalo de control de las composiciones de la muestra. El peso molecular y la densidad de injerto de las cadenas laterales serán función del polietileno injertado de partida, y el control de la longitud de las cadenas laterales será función directa del tiempo que se tarde en realizar la ROP de óxido de etileno. Las películas y membranas transpirables se pueden preparar a partir de copolímeros de PE-g-PEO, y sus mezclas, por moldeo por compresión o colada de películas. Las membranas transpirables se pueden preparar a partir de los copolímeros de PE-g-PEO.

Los copolímeros de PE-g-PEO también se podrían usar como compatibilizadores entre dos sistemas polímeros incompatibles siendo un componente a base de PE, o teniendo una afinidad para PE, y teniendo el otro una afinidad para PEO, mejorando la dispersión de la fase secundaria y la interacción entre las dos fases dando como resultado un mejor comportamiento físico, así como proporcionando una mejor consistencia del producto. Los copolímeros de PE-g-PEO de la presente invención también se pueden usar como agente de tenacidad para aumentar las características de comportamiento físicas del polietileno, incluyendo la resistencia al impacto, al desgarramiento o a la perforación.

Otros aditivos podrían ser introducidos igualmente en la interfase entre el polietileno y la fase secundaria, tal como grafeno exfoliado o plaquetas de arcilla para mejorar las propiedades barrera al oxígeno. Se podrían incorporar igualmente eliminadores de oxígeno. Debido al alto nivel de dispersión y la propensión del aditivo a moverse hasta la interfase de la mezcla, sería necesario incorporar menores niveles de aditivos para un mayor nivel de comportamiento y mejor eficacia.

Las películas de bandas superiores de la presente invención podrían proporcionar un ahorro de coste en aplicaciones especializadas en las que se necesitan productos comercialmente disponibles, tales como Tyvek. Adicionalmente, el papel está altamente sujeto a la degradación de sus propiedades con el tiempo y bajo condiciones medioambientales adversas, especialmente cuando se somete a esterilización con cobalto o haz de electrones. Estas películas transpirables proporcionarían una alternativa de empaquetamiento estructuralmente estable a más largo plazo. Esta película se podría usar para cualquier aplicación que requiera transpirabilidad controlada, tal como aplicaciones de empaquetamiento de alimentos frescos.

Los copolímeros a base de EVA modificados por injerto de la presente invención se podrían usar también como material de empaquetamiento de flujo transpirable. El coste y comportamiento de la envoltura de flujo usualmente disponible con una característica transpirable, tal como una tira de papel, son caros, difíciles de realizar y lentos de esterilizar. La película transpirable de la presente invención ofrece un material para empaquetamiento de coste-eficacia que tienen mejores propiedades mecánicas y mayor índice de permeabilidad del óxido de etileno anticipado dando como resultado una tasa de producción de la esterilización sustancialmente mayor.

Una película de banda superior que incorpora el copolímero de injerto anfílico de la presente invención tendrá propiedades estructurales y de sellado comparables con las estructuras de películas para empaquetamiento existentes manteniendo mientras las propiedades físicas y de tratamiento robustas que satisfacen un amplio espectro de líneas y productos para empaquetamiento que se usan en una variedad de condiciones ambientales, incluyendo zonas de humedad y temperatura altas.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un elastómero termoplástico (TPE) mejorado incorporando los copolímeros anfílicos de la presente invención. El elastómero termoplástico de la presente invención se puede usar para aplicaciones de moldeo por inyección, tales como componentes de dispositivos médicos, incluyendo tapones de jeringas, membranas de dispositivos de transferencia de sistemas cerrados y recogida de sangre y cámaras de goteo IV. El elastómero termoplástico de la presente invención también se puede usar para aplicaciones por extrusión, tales como tubos IV, tubos para extensión de catéteres y tubos para catéter. Adicionalmente, para aplicaciones como tapones, se desea variar desde los cauchos termoestables convencionales hasta un elastómero termoplástico moldeable por inyección que pueda ser reprocesado, dando como resultado eficacias de tratamiento, menos residuos y potenciales ahorros de coste.

Se ha evaluado TPE para tapones de jeringas como sustitución de los cauchos termoestables. Debido a las características de fusión y cristalización de los TPE pueden moldearse por inyección y reprocesarse, mientras que los tapones de caucho termoestables convencionales se deben cortar de láminas, desechándose el material no utilizado como residuos. Una formulación para tapones debe conseguir el equilibrio apropiado entre la deformación por compresión y la conformabilidad elastómera. Para aplicaciones en membranas, las membranas a base de TPE

- usuales se tratan para proporcionar un equilibrio deseado entre buena sellabilidad, alta deformación por compresión, alta resistencia al desgaste y resistencia a la nodulación. Para aplicaciones en tapones y membranas, el elastómero termoplástico de la presente invención se puede usar en dos enfoques potenciales para conseguir el equilibrio de propiedades deseado. Como se muestra en las Figuras 16-18, este material tendrá mejor fluencia y resistencia a la deformación por compresión en el intervalo de temperaturas a las que podrían exponerse los productos comerciales como lo sugiere la baja frecuencia, 0,1 Hz. Controlando la composición, la frecuencia y la longitud de las cadenas laterales injertadas para manipular la estructura cristalina, así como el enmarañamiento molecular del material de TPE final se permite controlar la movilidad y subsiguientemente la deformación por compresión y la fluencia. Se podría aplicar una cantidad controlada de reticulación después del moldeo por inyección para proporcionar una resistencia adicional y evitar propiedades no deseadas con relación a la fluencia y deformación, tal como adhesividad. En otra realización de la presente invención, se diseñaría la arquitectura de injerto y la frecuencia de polimerización a lo largo de la cadena principal para crear una cadena principal semicristalina con una cadena lateral injertada amorfa o semicristalina en el copolímero de injerto resultante para conseguir el equilibrio de propiedades deseado para las aplicaciones, como tapón o membrana. En una o más realizaciones, se desea que tenga cadenas laterales de PEO suficientemente largas para que también cristalicen creando una estructura cristalina más compleja. Por tanto, controlando la composición, frecuencia y longitud de las cadenas laterales injertadas para manipular la estructura cristalina, así como el enmarañamiento molecular del material de TPE final, se permite controlar la movilidad y subsiguientemente la deformación por compresión y la fluencia. Juntas estas características moleculares regularían las propiedades reológicas y físicas del producto final.
- 20 Para tubos IV, la formulación usual de TPE no puede satisfacer todavía las características deseadas de comportamiento del PVC plastificado. El PVC plastificado es apropiado por su baja deformación, alta resistencia al retorcimiento, recuperabilidad de la deformación, transparencia y sensación táctil. Un reto adicional con los TPE no polares es la unión de los tubos IV a conectores y otros elementos. Estas conexiones se realizan típicamente por medio de uniones por disolventes.
- 25 Los tubos para catéter pueden perder algo de su resistencia en regiones de elevada temperatura y humedad, causando así dificultades en la adherencia, enroscado, avance del catéter y otras complicaciones relacionadas con el catéter. Las características de suavidad antes de la inserción no ideales pueden conducir a complicaciones con el catéter, tales como adherencia excesiva durante la inserción.
- 30 Muchas formulaciones de TPE habituales usan algún tipo de plastificante en su formulación y la mayoría de los tubos IV y de los equipos de extensión están constituidos por PVC plastificado. Por razones medioambientales, se desea eliminar el ftalato de di-2-etil-hexilo (DEHP) y otros plastificantes a base de ftalatos de la formulación de PVC, así como eliminar totalmente el uso de PVC. Cumplirá esta necesidad un elastómero termoplástico (TPE) mejorado incorporando los copolímeros anfífilos de la presente invención.
- 35 Para los tubos IV, un intento de abordar las deficiencias usuales de los TPE convencionales sería la utilización del procedimiento de la presente invención para producir un copolímero que tenga cadenas laterales injertadas para romper la cristalinidad de la cadena principal de PE y evitar la deformación plástica indeseable que pueda ocurrir en los TPE semicristalinos, lo que da como resultado una propensión al retorcimiento y/o deformación permanente después de la sujeción. Podría aplicarse al copolímero injertado de la presente invención una cantidad controlada de reticulación después de la extrusión para proporcionar una resistencia adicional. Se podría incorporar también a la cadena lateral de injerto de los copolímeros de la presente invención una funcionalidad polar y otras características funcionales para superar la dificultad inherente de los tubos de TPE unidos por disolvente a los conectores y otros elementos.
- 40 Para los tubos para catéter, se podría conseguir un tubo para catéter más estable frente al clima utilizando el procedimiento de la presente invención. Como se ha indicado anteriormente, el control de la composición, frecuencia y longitud de las cadenas laterales injertadas para manipular la estructura cristalina, así como el enmarañamiento molecular del material de TPE final, permite el control de la movilidad y subsiguientemente la deformación por compresión y la fluencia. En una o más realizaciones de la presente invención, un componente hidrófobo, más térmicamente estable, comprendería la matriz del material del tubo junto con una fase secundaria de un componente hidrófilo diseñado para que tenga una temperatura de reblandecimiento apropiada para la temperatura interna del cuerpo. Un equilibrio optimizado de la hidrofobicidad, hidrofiliidad y la temperatura de reblandecimiento del material para tubos para catéter se podría conseguir incorporando un sistema hidrófilo a lo largo de la cadena principal del PE hidrófobo dando como resultado un tubo para catéter que sea más fuerte antes de la inserción, tenga mayores características de reblandecimiento en la inserción en el cuerpo y que permita una mayor capacidad global para diseñar las características de comportamiento. Esto facilitaría la producción de un tubo para catéter que sería estable en condiciones y climas de temperatura y humedad altas y también reduciría las complicaciones relacionadas con el catéter. Se realizaron experimentos de análisis mecánicos dinámicos (DMA) para mostrar la estabilidad de los copolímeros injertados de la presente invención. Para realizar el experimento de DMA, las muestras de copolímeros se sumergieron en agua para ósmosis inversa (RO) a 40°C durante dos horas. Antes de la realización de los experimentos de DMA se secaron las muestras con un paño seco. El DMA se realizó a 40°C, con un escaneo con frecuencias de 0,1-63 Hz. Como se muestra en la Figura 20, una muestra de una mezcla de 90% de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta que tiene una densidad de 0,92 g/cm³ (medida usando ASTM D792) y un índice de fusión de 1 g/10 minutos (medido usando ASTM D1238) y 10% de PVOH-g-PEO presenta una

estabilidad con relación a las propiedades viscoelásticas después de exposición a condiciones extremas de humedad (es decir sumergida en agua). Las curvas de tangente delta para la muestra de la mezcla de 10% de PVOH-g-PEO/90% de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta que tiene una densidad de 0,92 g/cm³ y un índice de fusión de 1 g/10 minutos presentan la tangente delta más baja, especialmente a las frecuencias menores, <10 Hz. Los datos de frecuencia baja, 0,1 Hz, sugieren que este material tendrá mejor fluencia y resistencia a la deformación por compresión en el intervalo de temperaturas en el que podrían también estar expuestos los productos comerciales. Esto es una propiedad ventajosa para mantener el comportamiento funcional de los productos que comprenden al menos un componente constituido por el polímero PVOH-g-PEO durante la vida útil del producto especialmente si están bajo tensiones de moldeo o de ensamblaje. Esto es ventajoso para la estabilidad de comportamiento en aplicaciones comerciales, tales como dispositivos médicos, que podrían ser esterilizados y/o conservados con EtO en ambientes no controlados y usados en climas tropicales.

Como se ha descrito, se puede usar análisis térmico por calorimetría de exploración diferencial (DSC) para determinar la temperatura de transición vítrea y los puntos de fusión de los copolímeros de injerto semicristalinos resultantes. Se puede usar análisis térmico por DSC para establecer el carácter semicristalino dual esperado de los copolímeros resultantes. Como se muestra en la Tabla 6, los valores de la DSC resaltan que el polímero de injerto puede ayudar a la cristalización de PE en un sistema de mezclas.

Tabla 6

Muestras	Porción de flujo térmico de PEO (J/g)	Porción de flujo térmico de PE (J/g)
Z-N LLDPE (51,33%), PVOH760-g-PEO7 (3,67%), PEO (45%)	57,58	64,51
Z-N LLDPE (55%), PEO (45%)	73,76	53,51

Como se muestra en la Figura 21, la energía superficial de la mezcla se puede controlar cambiando de hidrófila a hidrófoba, también los altos ángulos de contacto (hidrófobos) después de la extracción de PEO apoyan que el PEO se había eliminado perfectamente del sistema.

Para demostrar la autoadhesión de las películas injertadas, se prepararon dos lotes de muestra de películas como sigue: la muestra 1 consistía en una mezcla de 90% en peso de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta que tenía una densidad de 0,92 g/cm³ (medida usando ASTM D792) y un índice de fusión de 1 g/10 minutos (medido usando ASTM D1238) y 10% en peso de PEO 200 kDa. La muestra 2 consistían en una mezcla de 90% en peso de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta que tenía una densidad de 0,92 g/cm³ (medida usando ASTM D792) y un índice de fusión de 1 g/10 minutos (medido usando ASTM D1238) y 10% en peso de PVOH760-g-PEO injertado. Cada lote era de 40 gramos y las mezclas se prepararon en un mezclador Brabender modelo R.E.E. a 60 rpm a 160°C durante 10 minutos. Se determinó que la muestra 2 tenía algunas propiedades de adhesión y pegajosidad que permitían que la muestra 2 se adhiriera consigo misma o se adhiriera a una superficie lisa durante un tiempo sin necesidad de ningún adhesivo adicional. En contraste, la muestra 1 y una película de PE lineal de baja densidad de tipo Ziegler-Natta puro no mostraron propiedades de adhesión y pegajosidad. Las películas de muestra indican que una pequeña cantidad de PVOH760-g-PEO injertado (10%) puede dar como resultado propiedades en la superficie de pegajosidad y auto-adhesión.

Puesto que la cadena principal fundamental de un sistema de TPE que incorpora el copolímero injertado de la presente invención sería todavía PE, el producto resultante sería capaz de ser fácilmente reciclable.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de copolímeros a base de EVA modificados por injerto como un aditivo para sistemas poliméricos biodegradables, tales como PLA o PLC. Como aditivo, estas resinas a base de EVA modificado por injerto aumentarían las propiedades técnicas y mecánicas del sistema biodegradable proporcionando con ello una mejora del comportamiento mecánico e incluso proporcionando mientras un sistema biodegradable y ampliamente bioderivado.

La incorporación de un copolímero de EVOH-g-PLA de la presente invención a un empaquetamiento o dispositivo médico sirve como mejorador de las propiedades mecánicas dando como resultado un aumento del módulo y del alargamiento hasta la rotura lo que da como resultado un aumento de la tenacidad global que incluye mayor resistencia al impacto, al desgarramiento o a la perforación.

Los copolímeros a base de EVA modificados por injerto de la presente invención podrían también ser usados como compatibilizadores entre dos sistemas poliméricos incompatibles, siendo uno de los componentes materiales a base se PE o a base de PP y copolímero aleatorio de etileno. Como compatibilizadores, los copolímeros de injerto de la

presente invención servirían para mejorar la dispersión de la fase secundaria y la interacción entre las dos fases dando como resultado mejor comportamiento físico y proporcionando mejor consistencia del producto. Los copolímeros a base de EVA modificados por injerto de la presente invención se pueden usar también como agente de tenacidad para aumentar las características de comportamiento físico de los materiales a base de polietileno o a base de PP y de copolímero aleatorio de etileno, incluyendo mayor resistencia al impacto, al desgarramiento o a la perforación. Se podría diseñar para las películas a base de PE la longitud de la cadena lateral de los copolímeros modificados por injerto para optimizar la mejora de la tenacidad y las características de equilibrio resistencia/tenacidad. Se podría conseguir un equilibrio optimizado y una mejora de la resistencia al impacto y al desgarramiento de las películas. También se podría conseguir esto por incorporación de los copolímeros modificados por injerto en una película a base de PE o a base de PP y copolímero aleatorio de etileno o capa de películas, facilitando así que disminuya el calibrado de la película para aplicaciones de empaquetamiento lo que permite menos residuos de empaquetamiento y potenciales ahorros de coste.

Análogamente se podrían introducir otros aditivos en la interfase entre los materiales a base de polietileno o a base de PP y copolímero aleatorio de etileno y la fase secundaria, tales como, aunque sin limitación, grafeno exfoliado o plaquetas de arcilla, para mejores propiedades de barrera al oxígeno. Igualmente se podrían incorporar eliminadores de oxígeno. Debido al alto nivel de dispersión y propensión del aditivo a moverse en la interfase de la mezcla, se necesitaría incorporar menores niveles de aditivos para un mayor nivel de comportamiento y mejor eficacia.

El compuesto químico incorporado en el injerto funcional de la cadena principal de PE o PP se podría usar para la funcionalización o modificación de la superficie del producto incluyendo, aunque sin limitación, crear una superficie antimicrobiana; crear una superficie con mayor biocompatibilidad; antiinflamatoria; supresor de la formación de biopelículas; superficies auto-lubricantes o de mayor deslizamiento; crear una superficie anti-incrustaciones; y superficies adhesivas.

Otras aplicaciones potenciales de los copolímeros de injerto de la presente invención incluyen, aunque sin limitación, el uso como tensioactivos, aditivos antiestáticos, compatibilizadores de polímeros, catalizadores de transferencia de fases, electrolitos de polímeros sólidos y polímeros biocompatibles.

Los agentes de injerto, tales como poli(metacrilato de butilo), se pueden usar para una funcionalidad adicional, tal como anti-proliferante, antiinflamatoria o anticoagulante. También se podrían usar los copolímeros a base de EVA modificados por injerto para crear un revestimiento o producto eluyente de fármacos o proteínas. La tasa de elución de fármacos se puede controlar por el grado de hidrólisis del material EVA de partida. Para estas aplicaciones, se desea una liberación controlada del fármaco para reducir la restenosis tanto a corto como a largo plazo. Si un fármaco biorreactivo se libera demasiado rápidamente en el cuerpo a una concentración demasiado grande, este "bolo" puede dar como resultado una inflamación localizada e inhibir el proceso de curación. El EVA se usa actualmente en muchas aplicaciones biomédicas como material eluyente de fármacos y/o proteínas debido a su buena flexibilidad, naturaleza termoplástica, estabilidad y bajo coste.

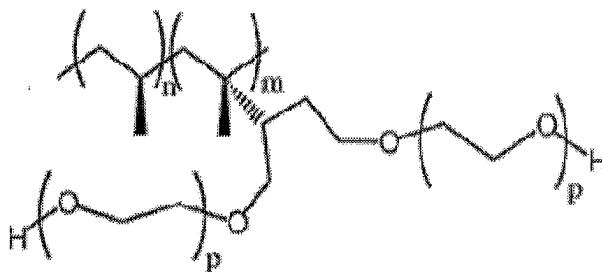
Los copolímeros a base de EVA modificados por injerto se pueden usar también en aplicaciones tales como películas, fibras, telas y mezclas. Los grupos vinilo del acetato de vinilo se pueden usar para crear geles por reticulación controlada.

La Figura 22 muestra datos de deformación por tensión para demostrar que las propiedades físicas del material se mantienen después del procedimiento de injerto de la presente invención.

Debido a la naturaleza enlazante de la cadena principal de la cadena lateral y el hecho de que el procedimiento de modificación de la presente invención no degrade el peso molecular del material de partida, los materiales injertados de la presente invención tendrán menos compuestos extraíbles y lixiviables en comparación con las mezclas convencionales u otras técnicas de modificación. Por tanto, los copolímeros injertados de la presente invención mitigan las interacciones no deseadas con líquidos de infusión o excipientes y la transmisión de estos componentes al paciente haciendo por tanto ideales los copolímeros injertados de la presente invención para aplicaciones en dispositivos médicos. Los copolímeros modificados por injerto de la presente invención cumplen con los materiales con restricciones de interés como los enumerados en Prop 65 y REACH.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero anfifílico de la siguiente fórmula:



5 en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas, m, están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles, la cantidad de diol está en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno, n, están en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles y p está en el intervalo de 5 a 500 unidades de óxido de etileno.

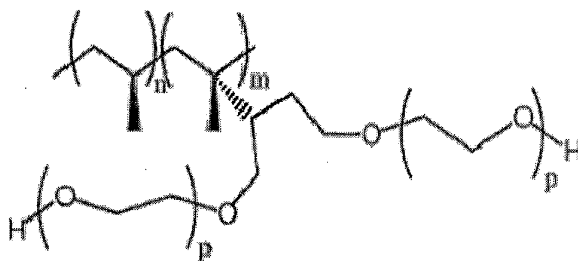
2. Un procedimiento para preparar los copolímeros a base de polipropileno anfifílicos como se ha definido en la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento:

10 a. Obtener un polipropileno injertado con anhídrido maleico, en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertado, m, están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; el valor molar de unidades de propileno, n, está en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles;

15 b. Hacer reaccionar el polipropileno injertado con anhídrido maleico con un agente reductor para preparar un copolímero de iPP-diol, en donde el contenido de diol es igual al porcentaje molar de las unidades de anhídrido maleico injertadas originalmente;

c. Realizar la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno del copolímero de iPP-diol; y

d. Aislar un copolímero de iPP-g-PEO anfifílico que tiene la estructura:



20 en donde los porcentajes molares de unidades de anhídrido maleico injertadas, m, están en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles, la cantidad de diol está en el intervalo de 2 a 10 por ciento en moles; los valores molares de unidades de propileno, n, están en el intervalo de 90 a 98 por ciento en moles y p está en el intervalo de 5 a 500 unidades de óxido de etileno.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde los valores molares de p están en el intervalo de 5 a 400 por ciento en moles para p.

25 4. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción en el intervalo de -20 a 100°C, o en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción mayor que 30°C o en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza a una temperatura de reacción de 60°C.

30 5. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza en condiciones alcalinas o en donde la polimerización por apertura de anillo de óxido de etileno se realiza usando 1,3-propano-sulfona.

6. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el copolímero de iPP-g-PEO anfifílico tiene un índice de dispersidad en el intervalo de 2 a 8.

35 7. Un aditivo, un compatibilizador, un elastómero termoplástico o una película de banda superior que comprende el copolímero anfifílico de la reivindicación 1.

Figura 1

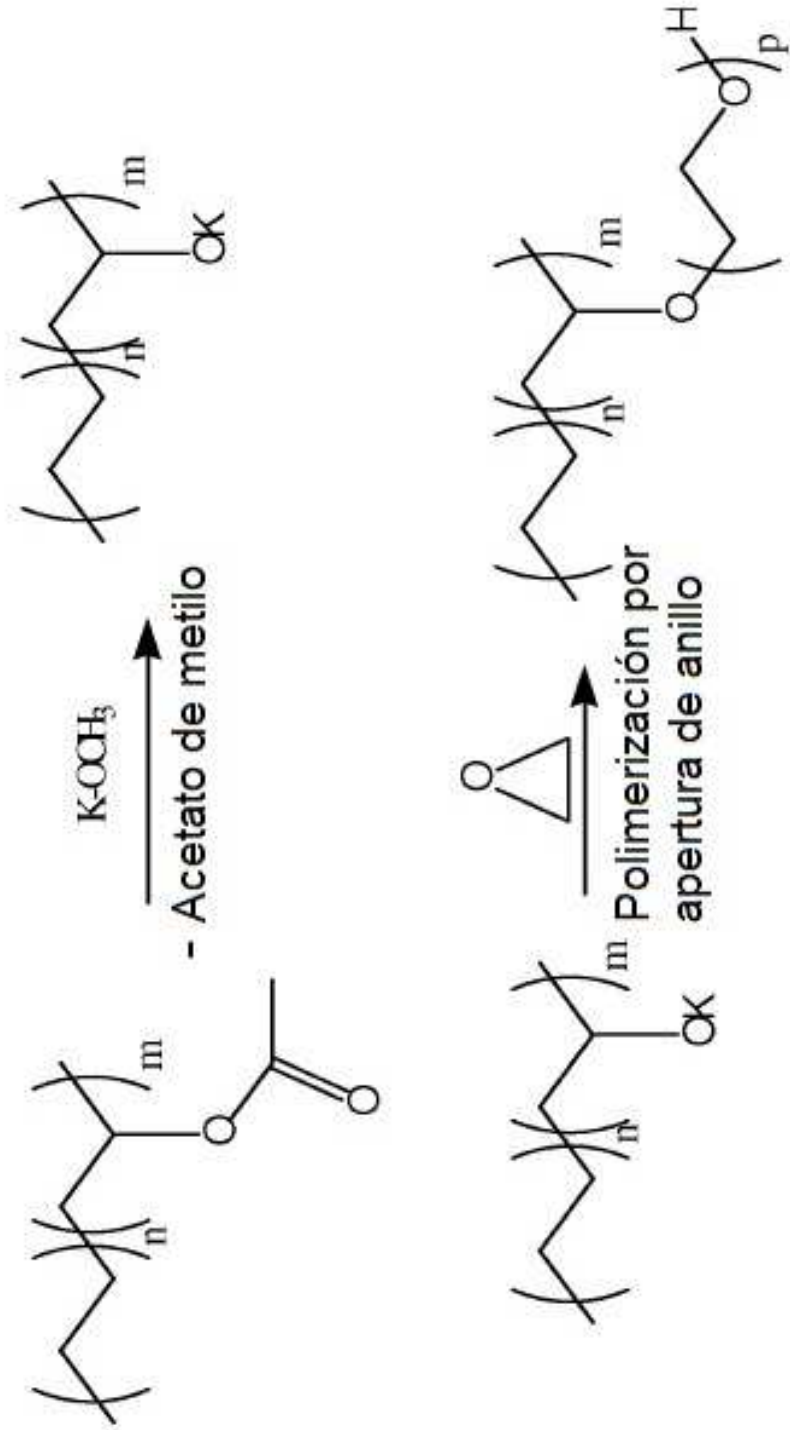


Figura 2

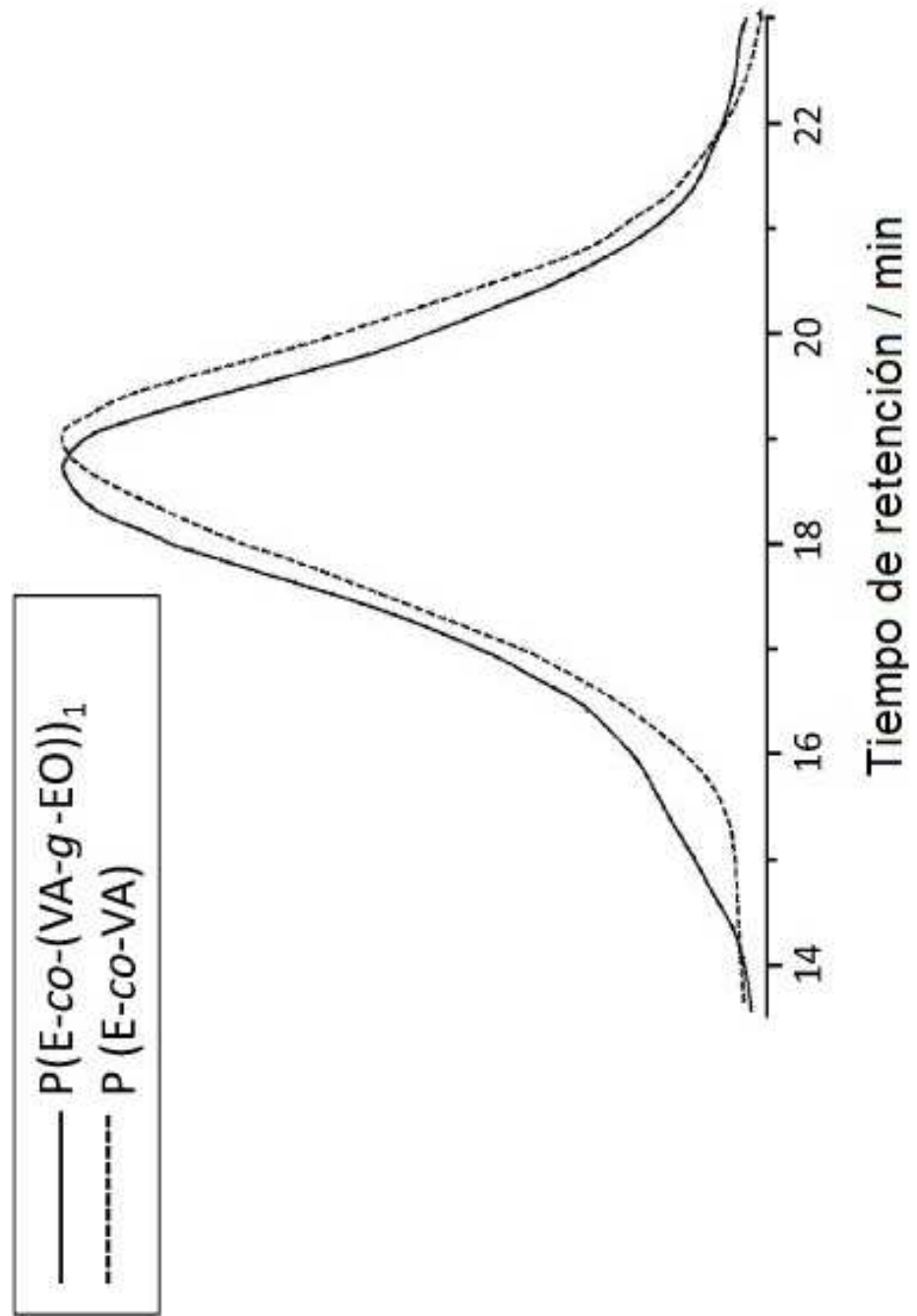


Figura 3a

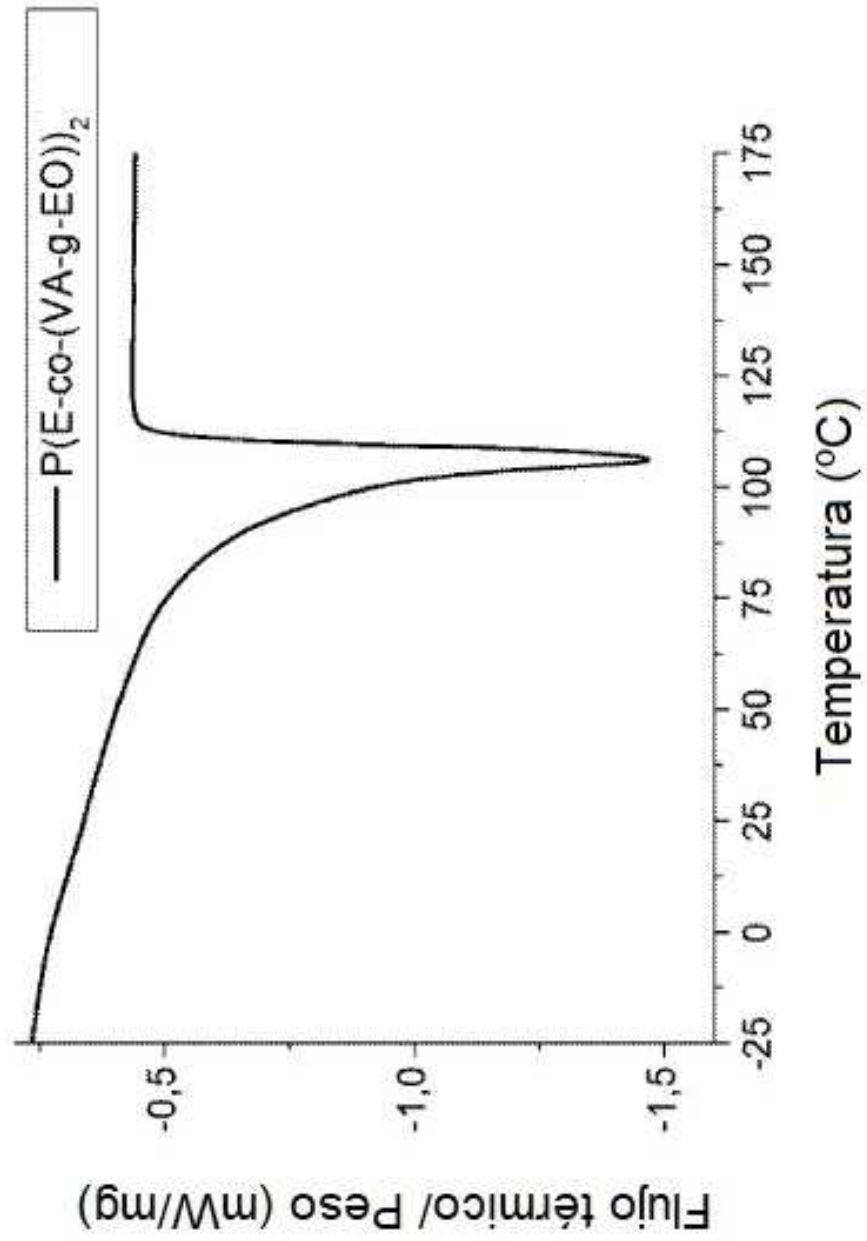


Figura 3b

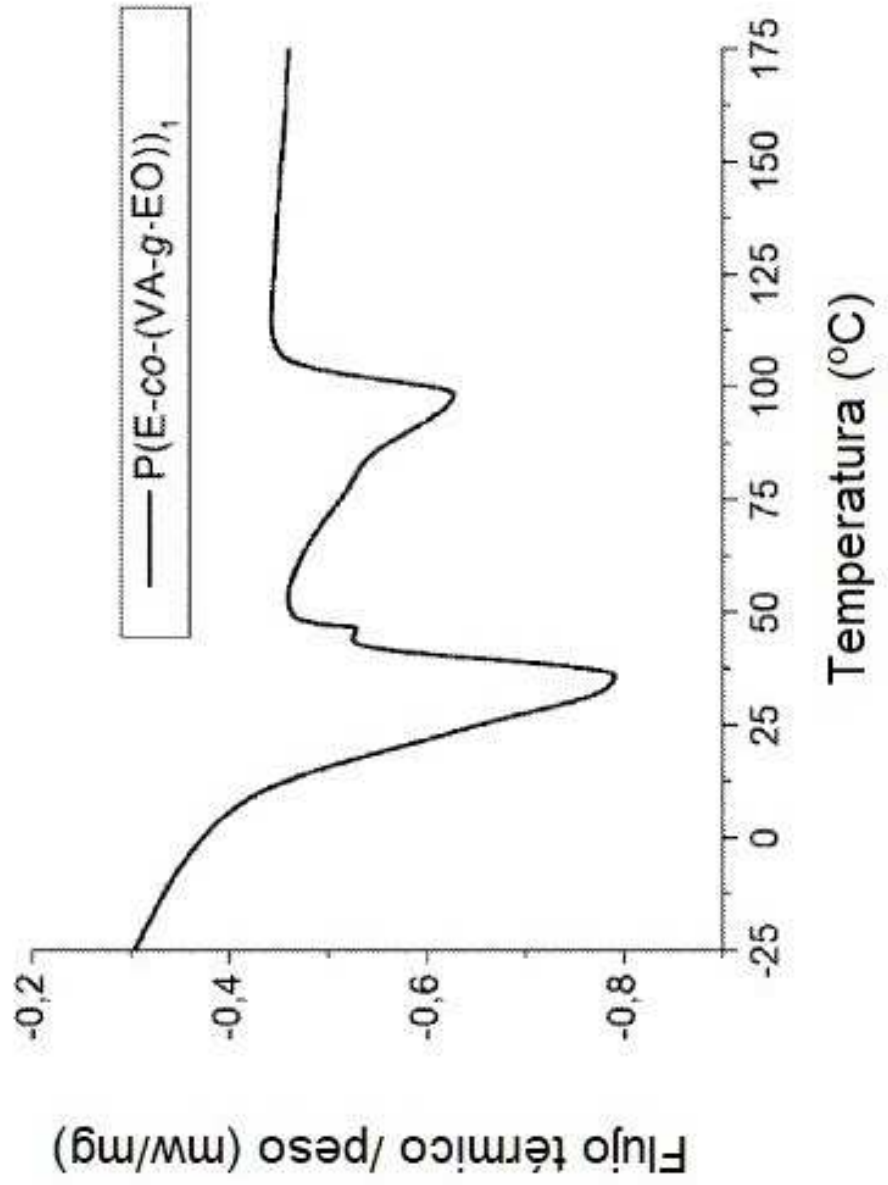


Figura 4

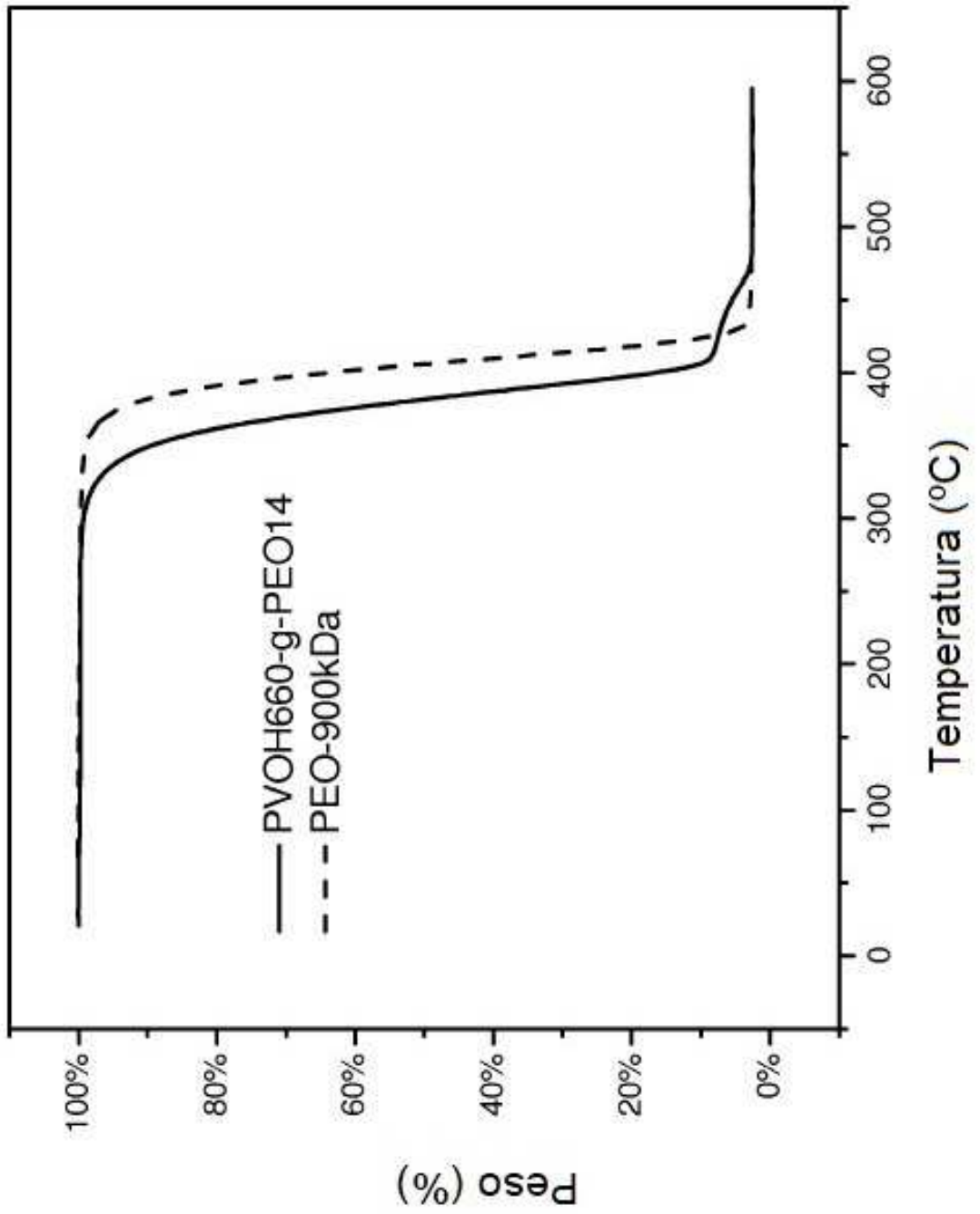


Figura 5

1 mg/mL (en agua)	Unidades de EO en cepillo (n)^c	Punto de transp. (°C)	Punto de turbidez (°C)
PVOH360-g-PEO5	63	55	45
PVOH460-g-PEO3.5	62	80	70
PVOH460-g-PEO3	55	90	80
PVOH460-g-PEO7	122	30	transp. N.A.

Figura 6

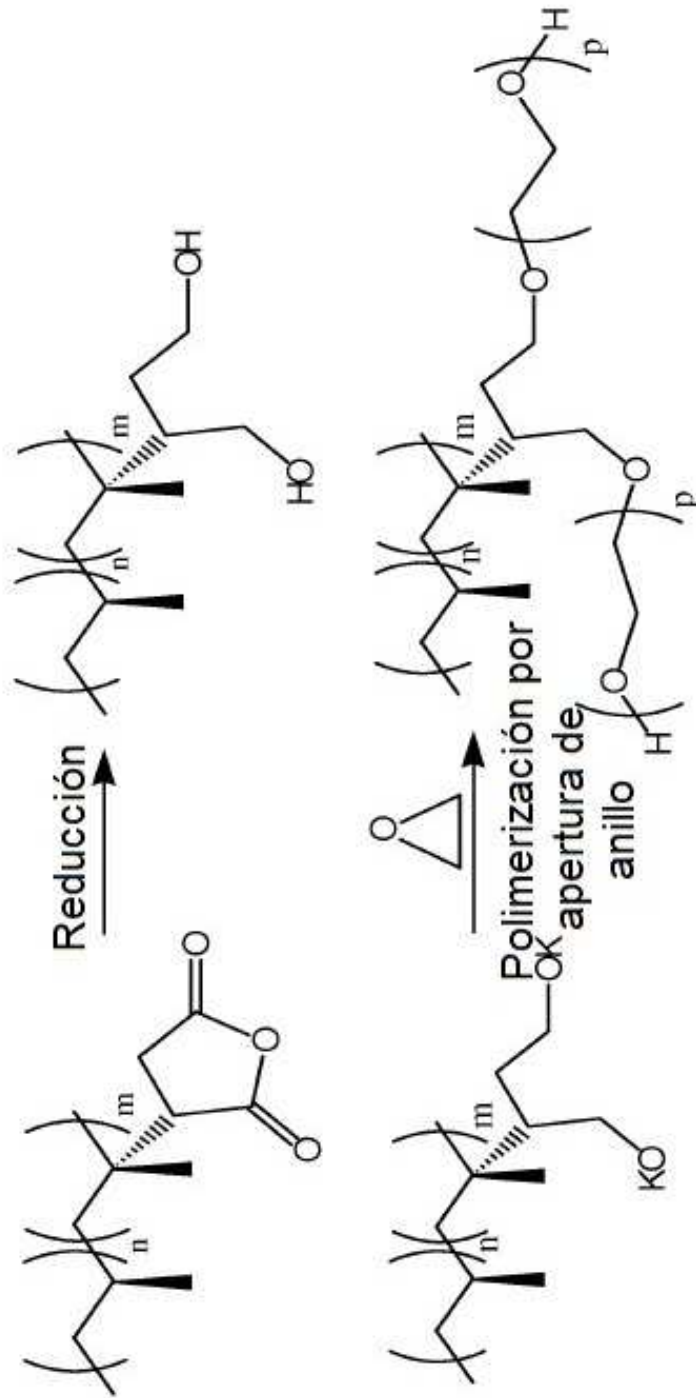


Figura 7

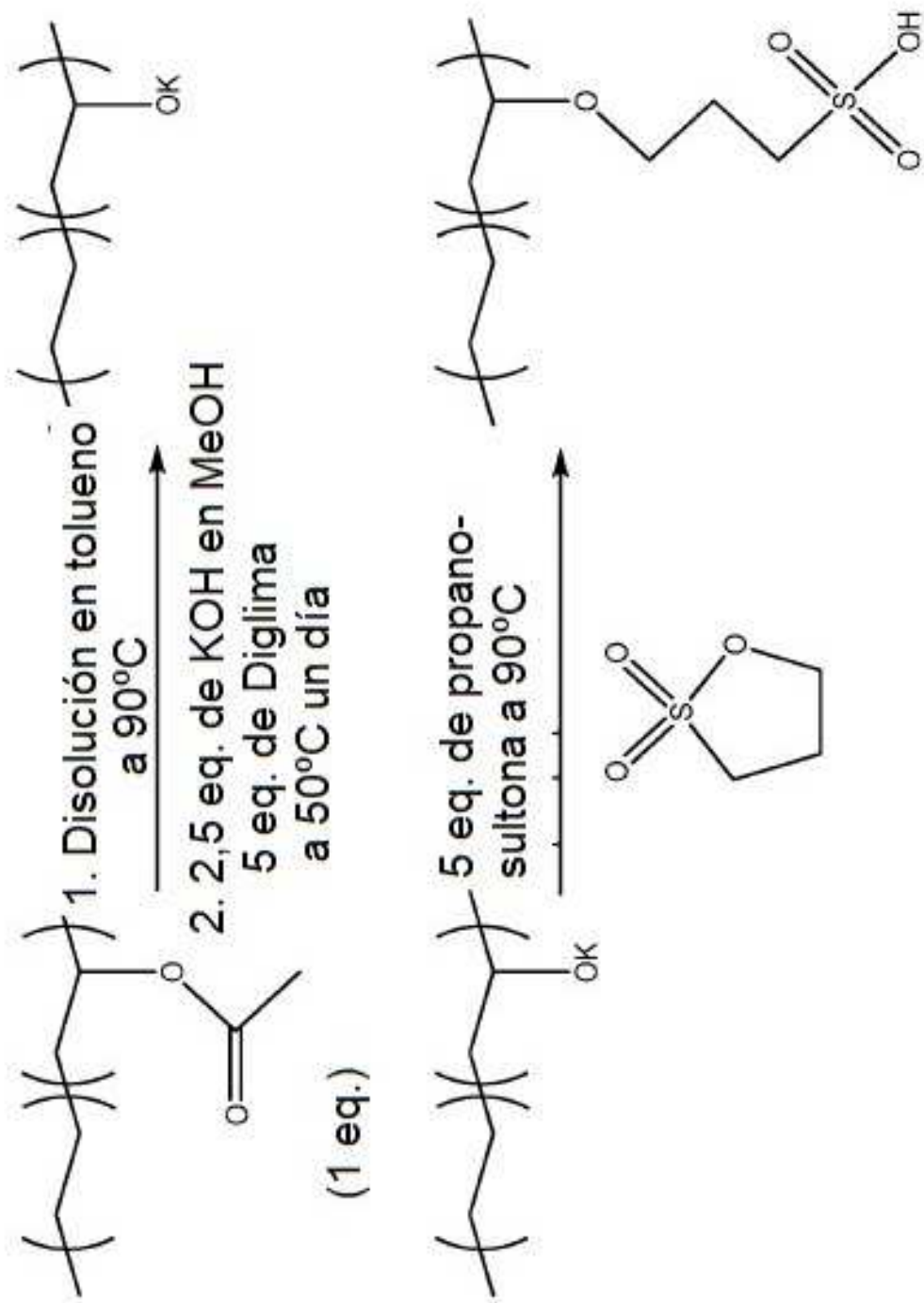


Figura 8

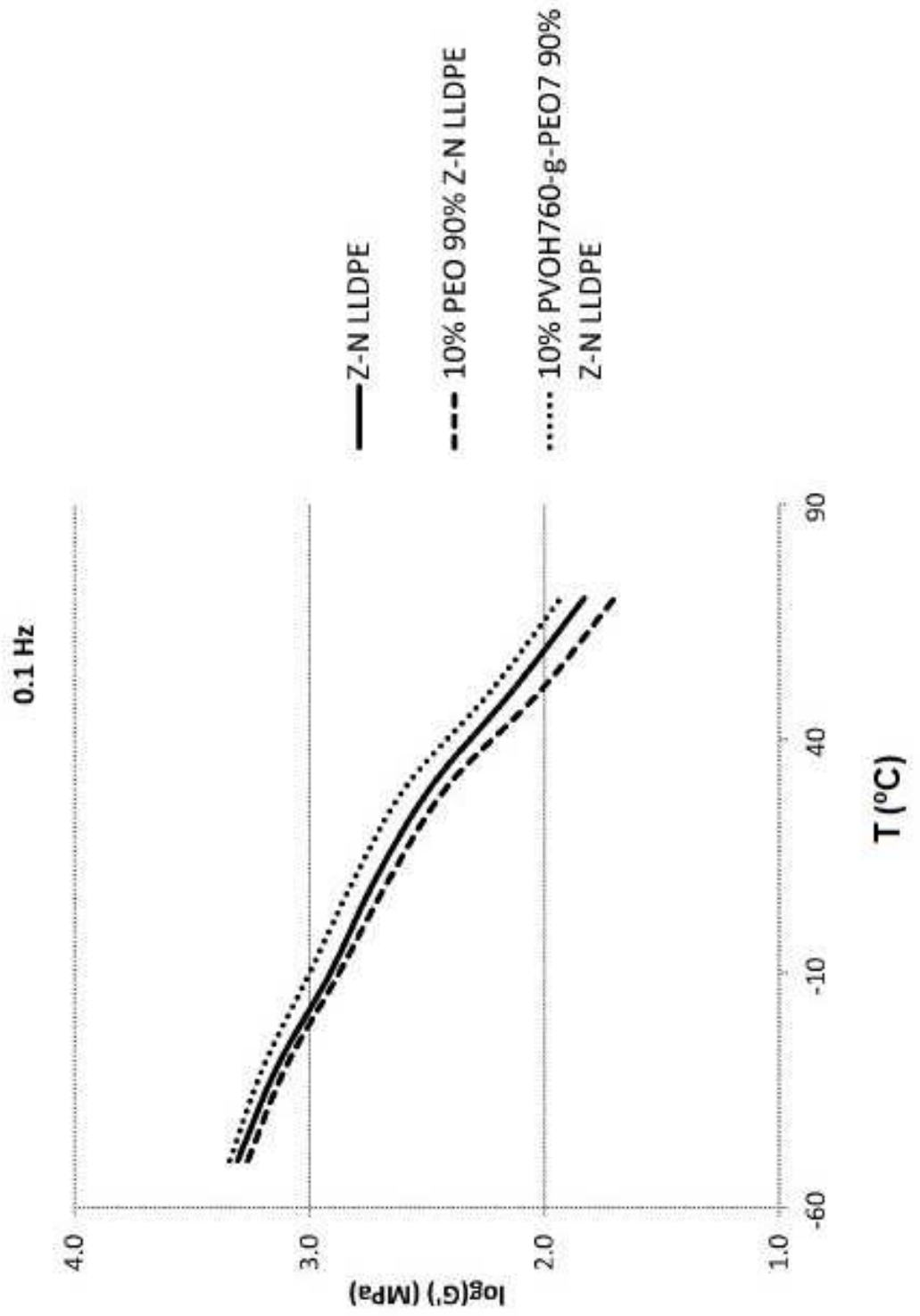


Figura 9

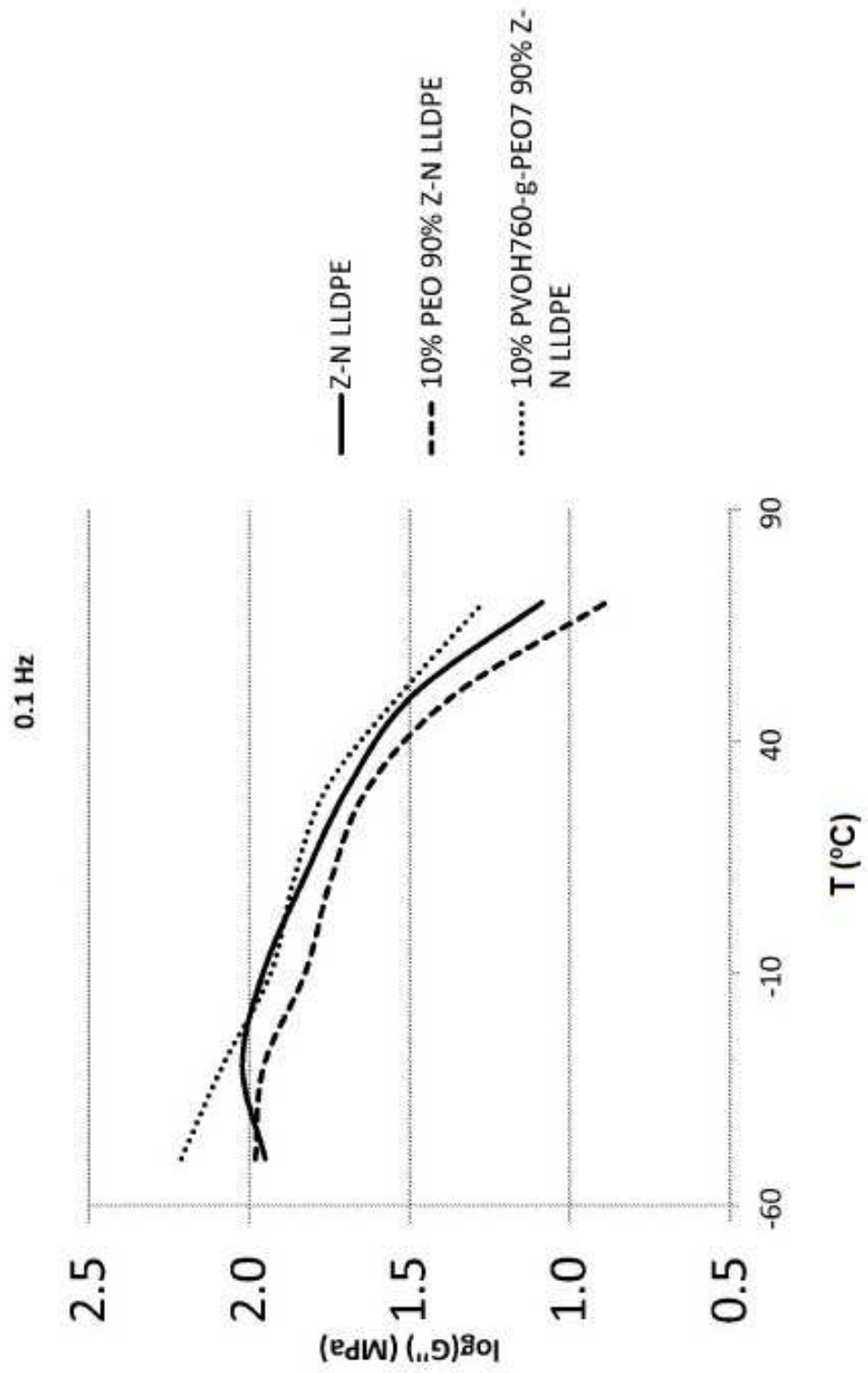


Figura 10

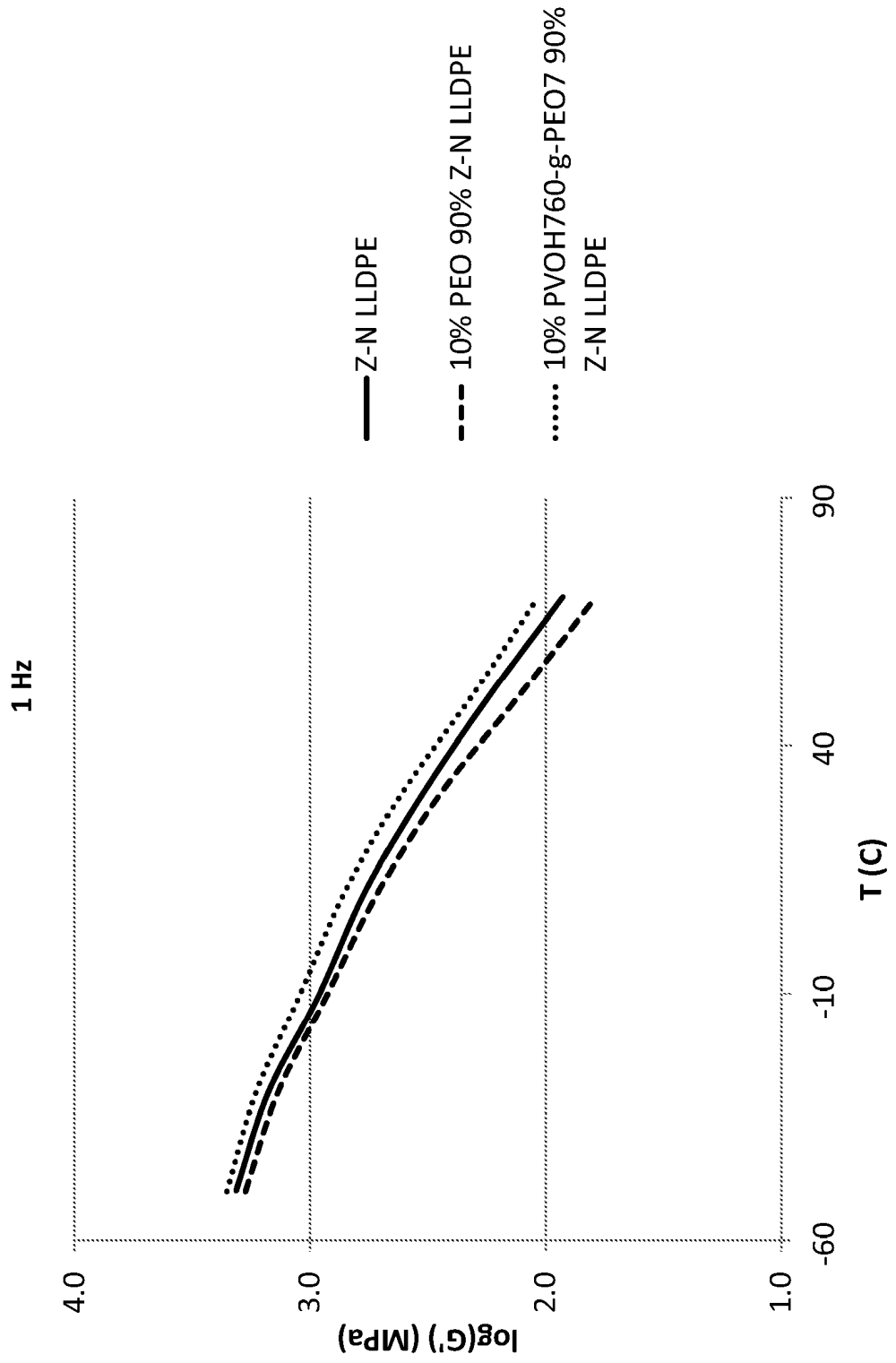


Figura 11

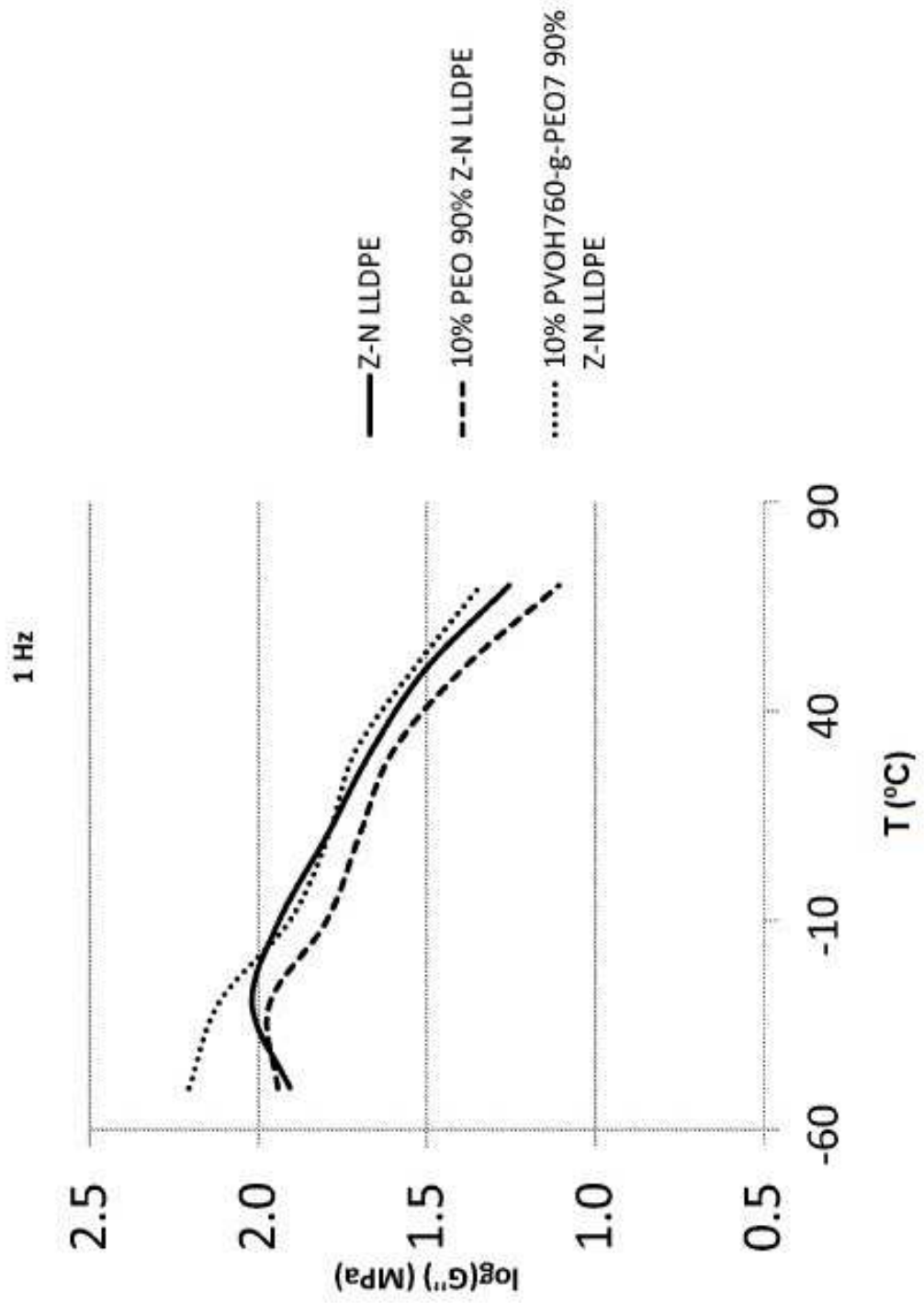


Figura 12

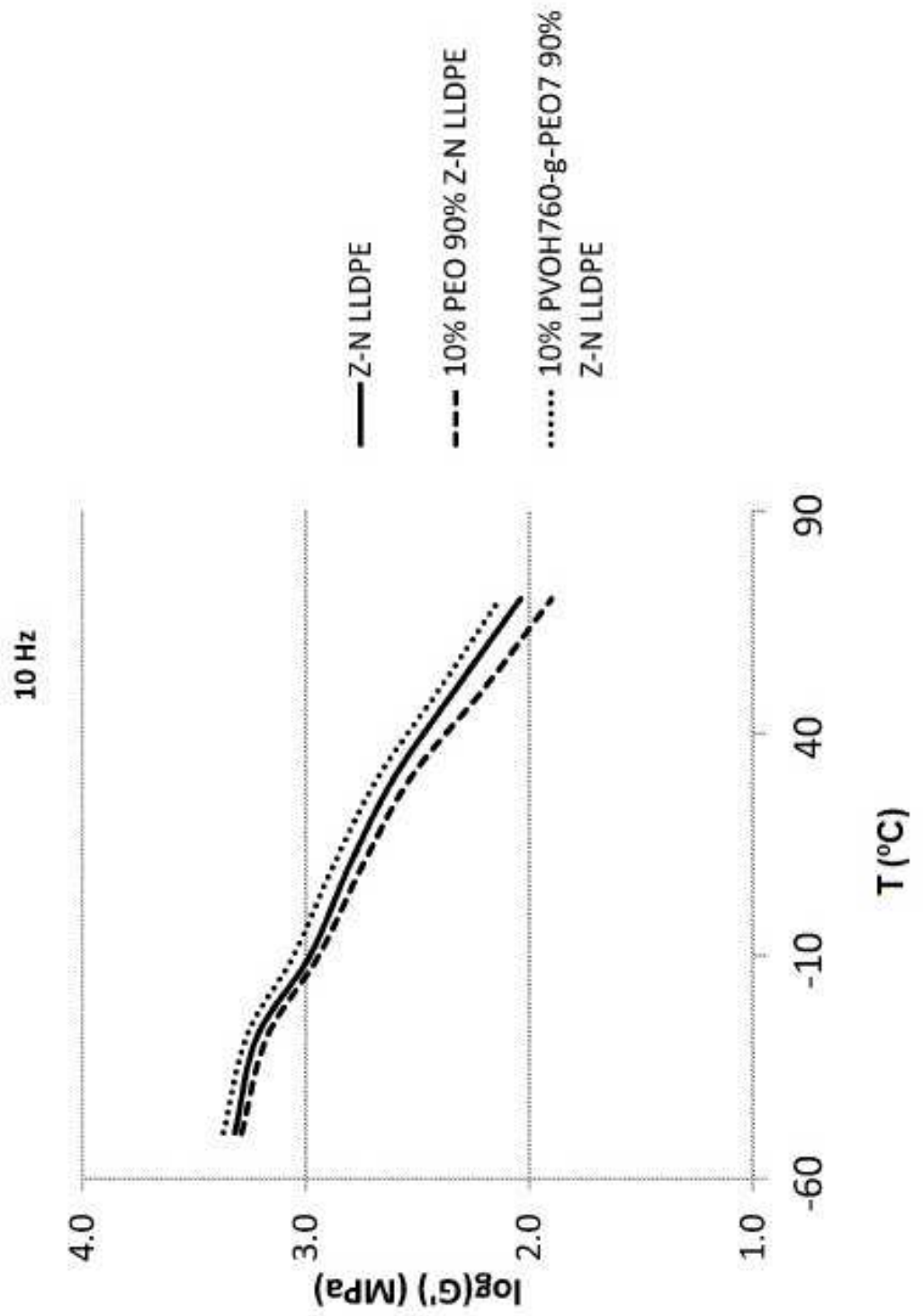


Figura 13

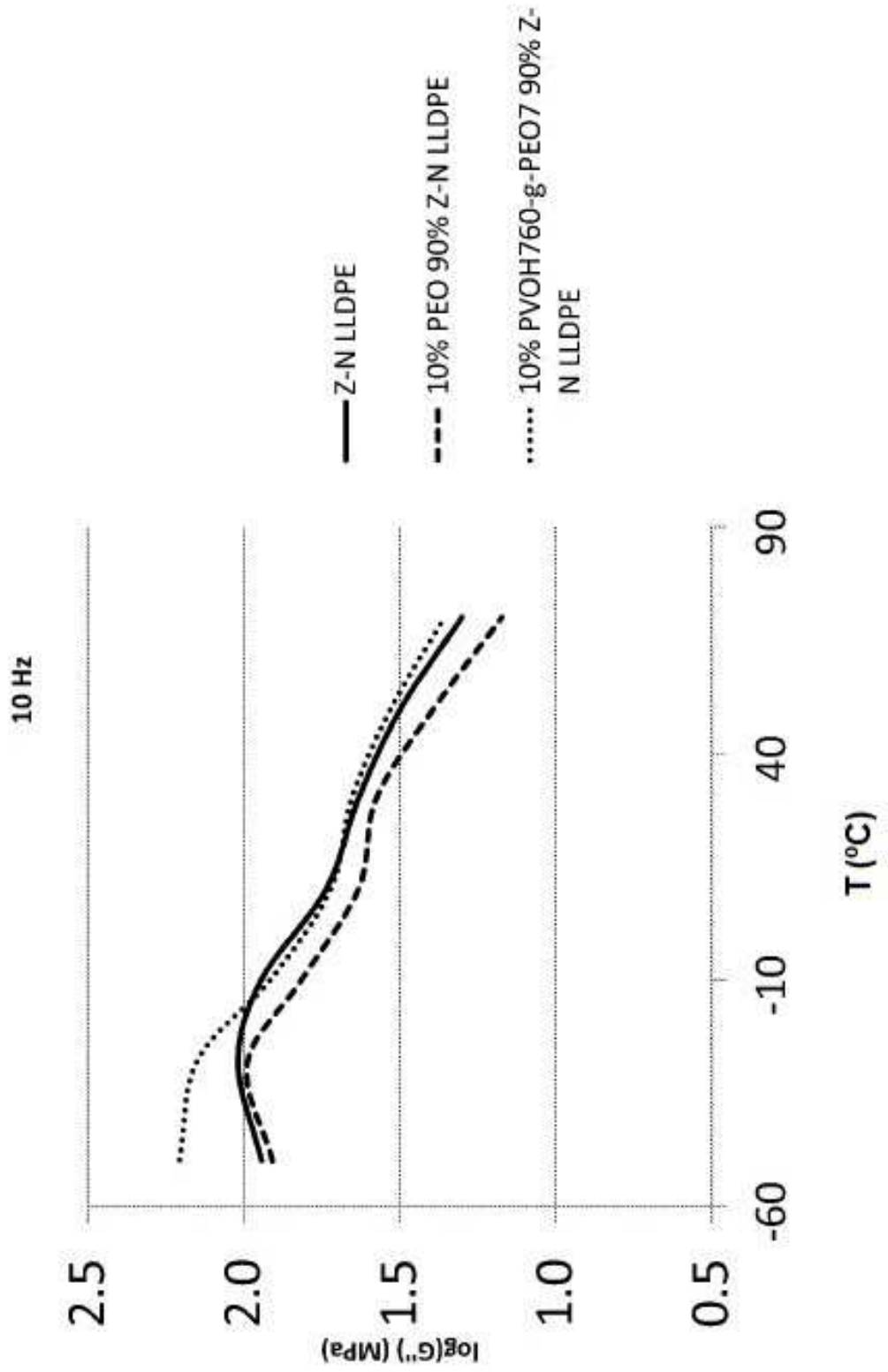


Figura 14

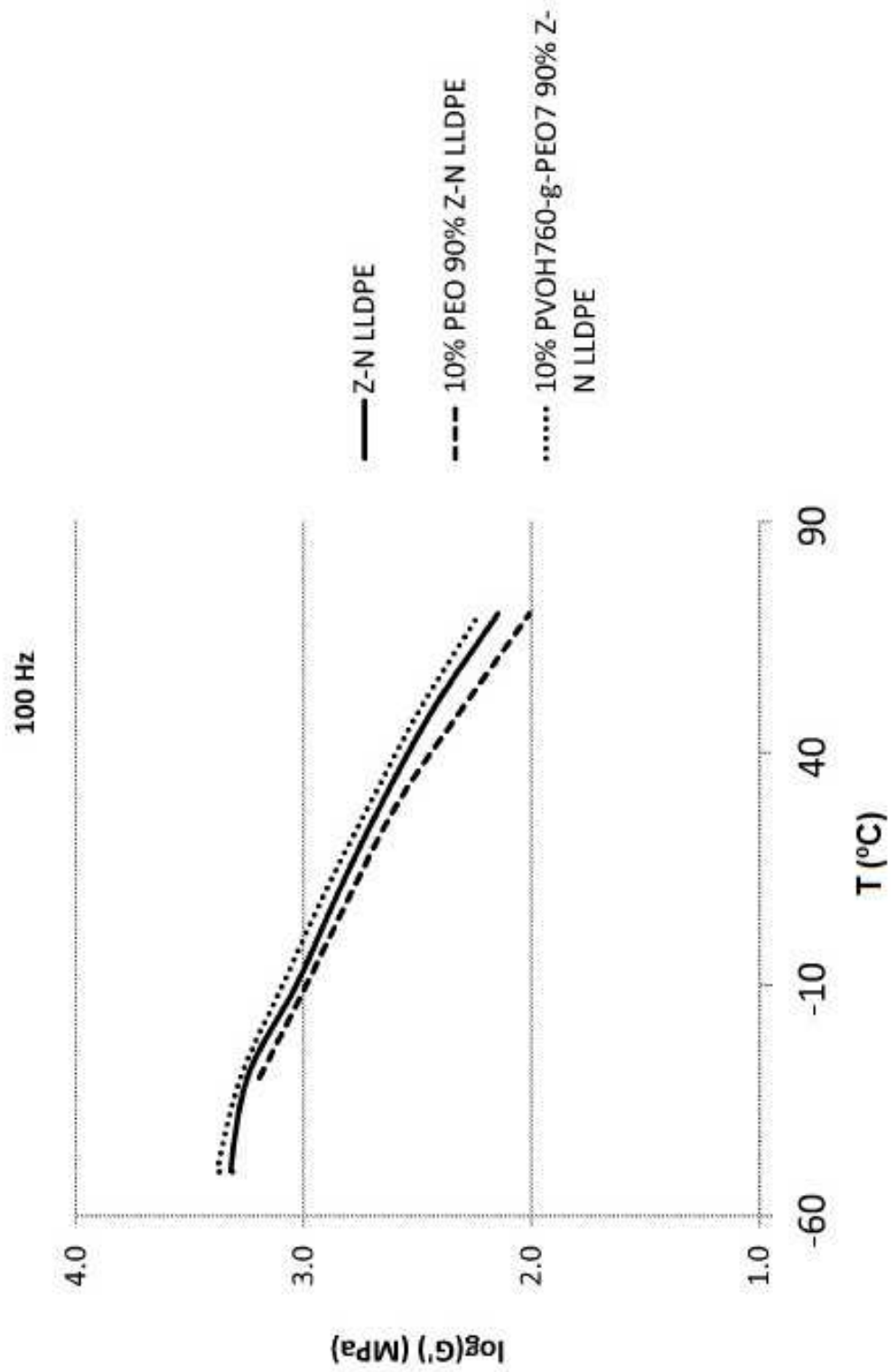


Figura 15

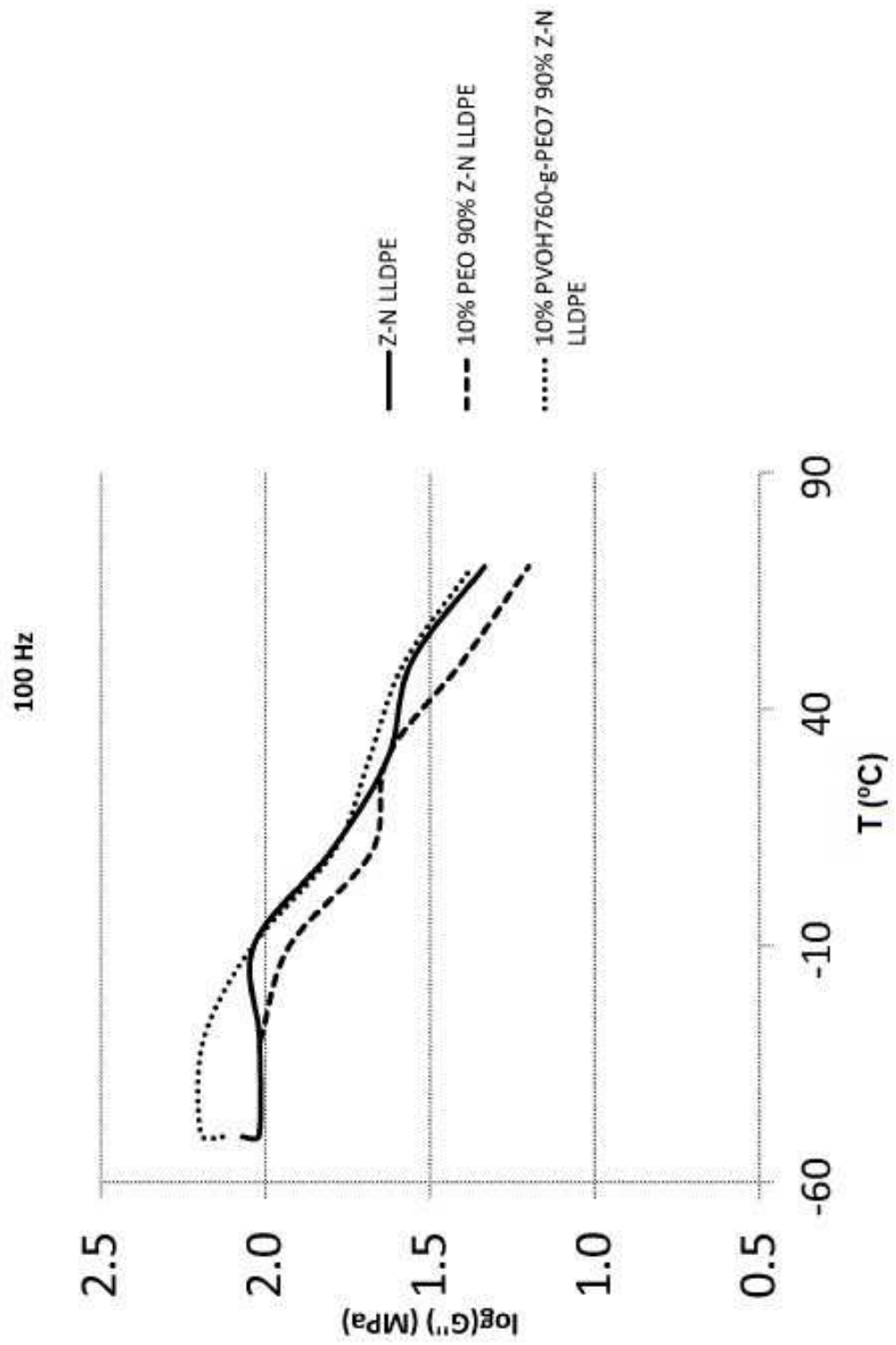


Figura 16

T = 10°C

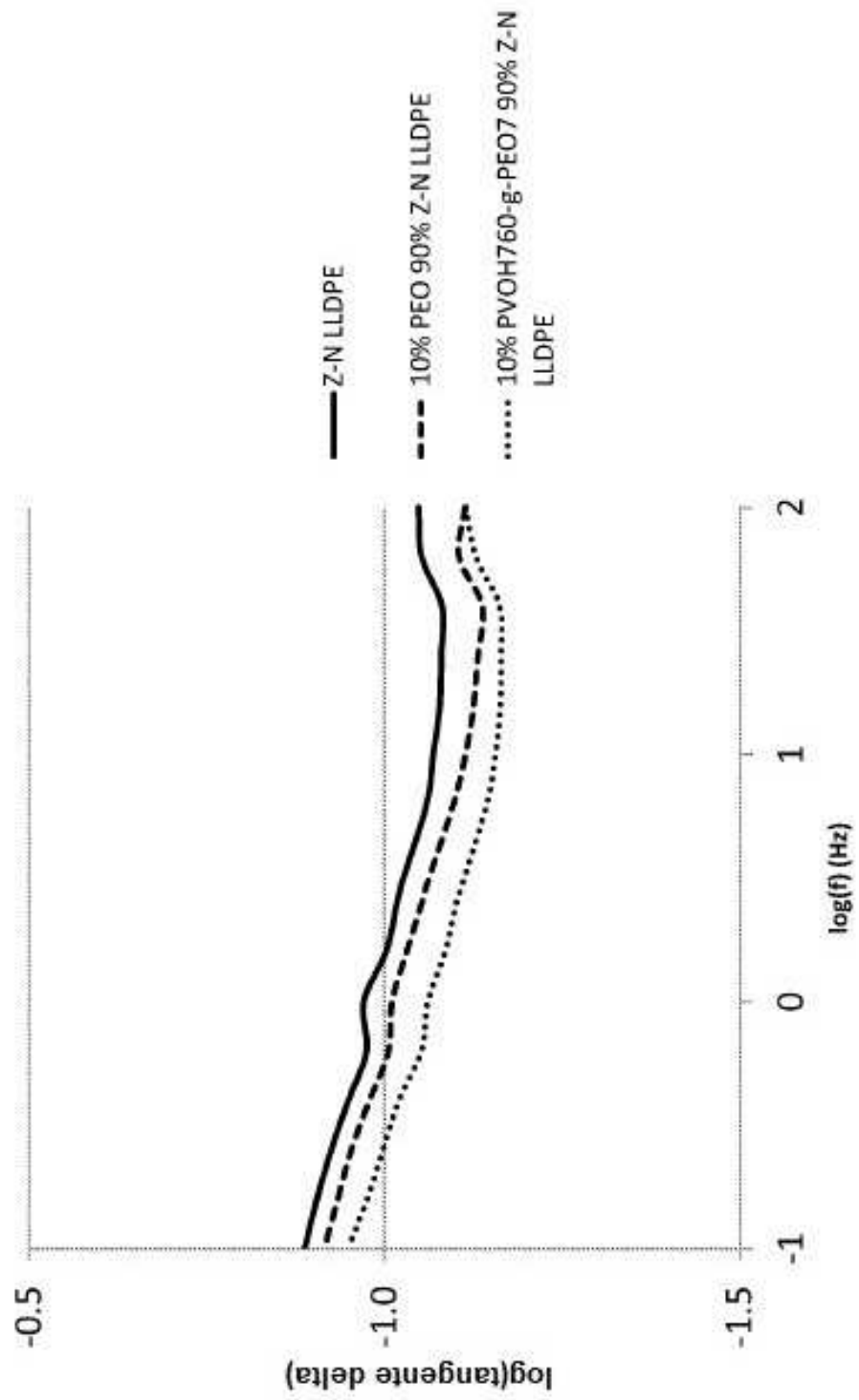


Figura 17

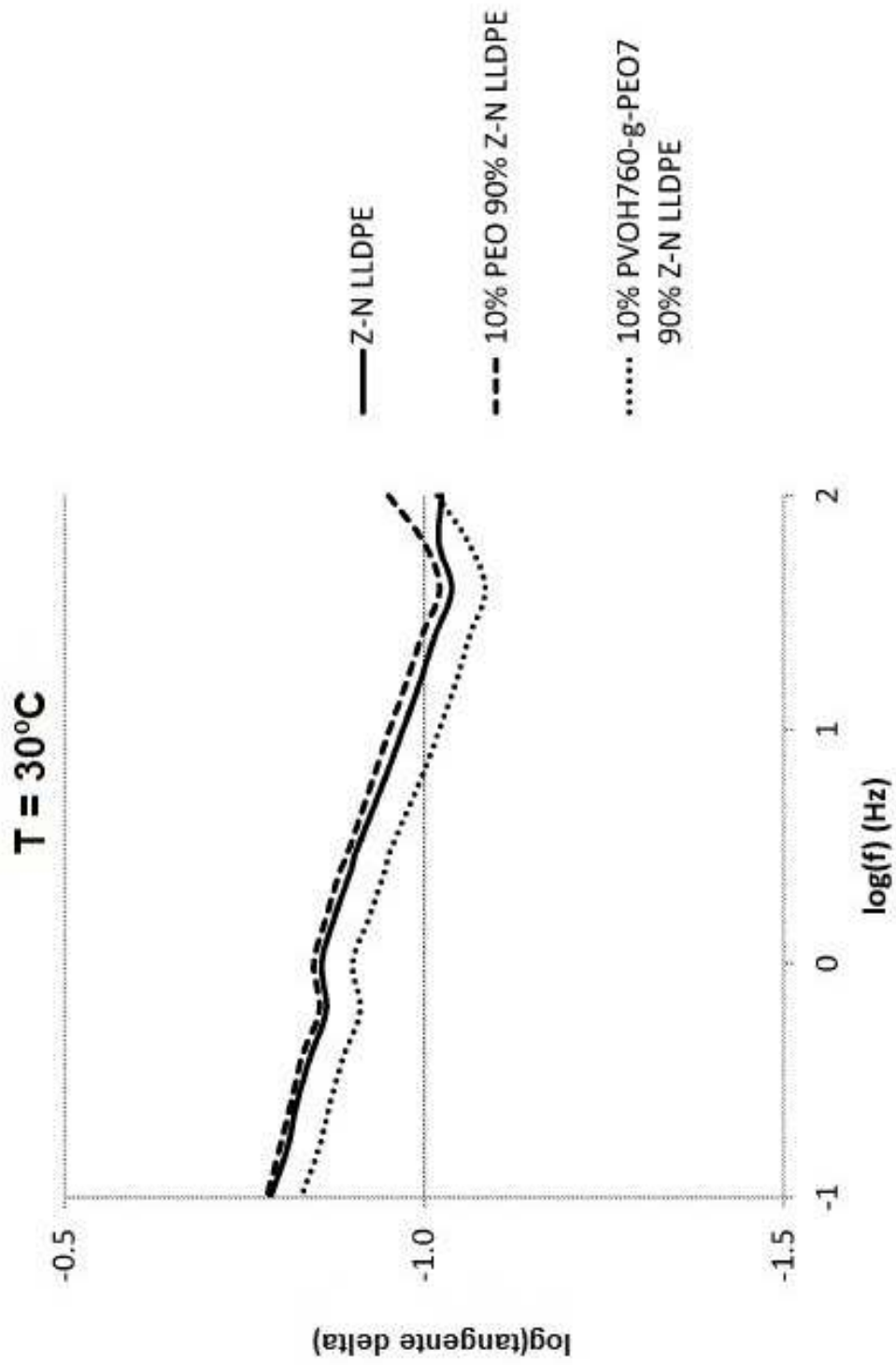


Figura 18

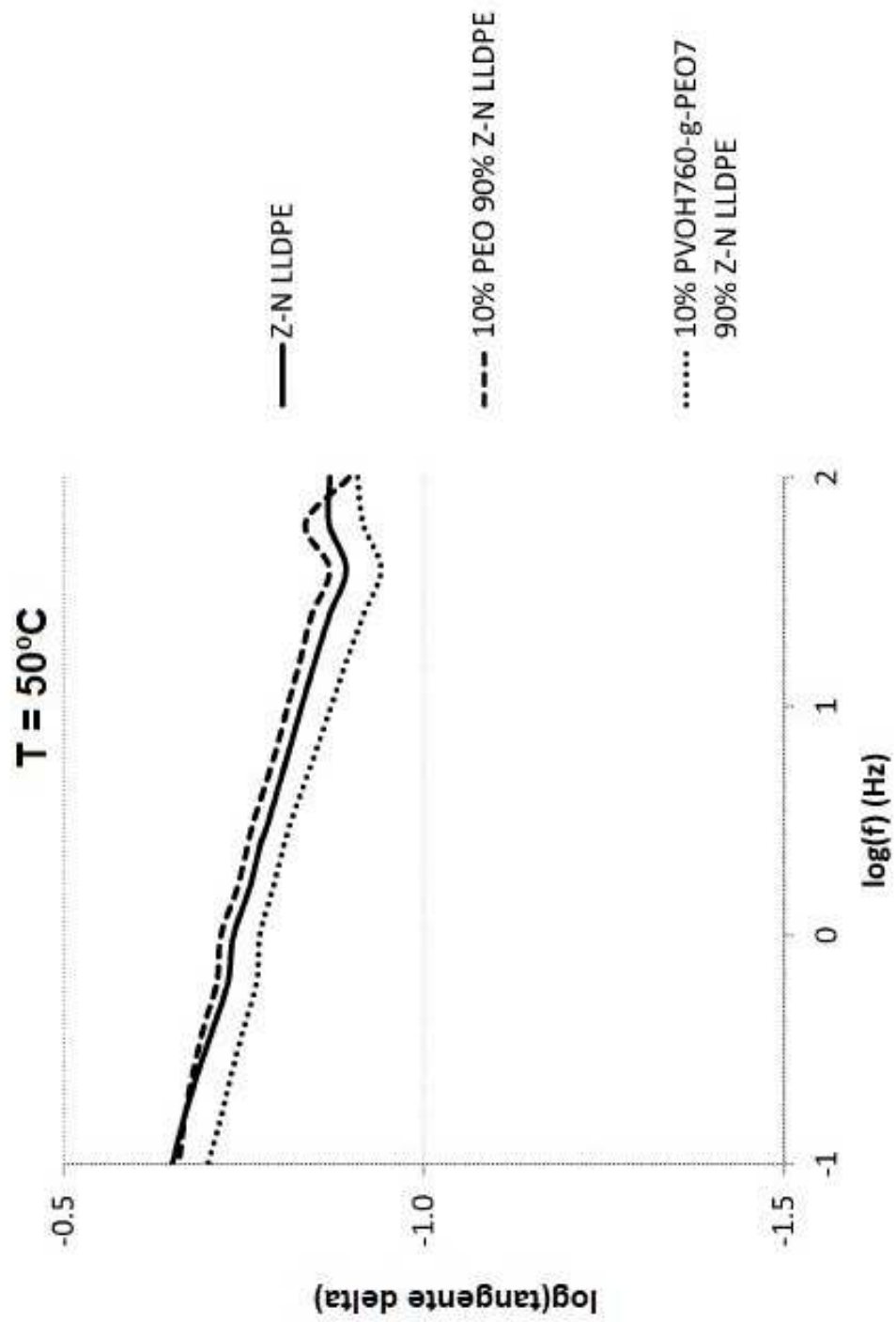


Figura 19

IDENTIFICACIÓN DE MATERIAL	ENSAYO CON AEROSOL DEL MATERIAL PERMEABLE			ENSAYO CON EL DENSÓMETRO DE GURLEY (segundos por 100cc)
	CAUDAL DE AIRE (LPM)	% DE PENETRACIÓN	MUESTRAS CON >0,1% DE PENETRACIÓN	
PELÍCULA A	0.00	0.011	0	10,160
PELÍCULA B	0.00	0.080	0	49,504
PELÍCULA C	4.31	3.789	1	0.7

Figura 20

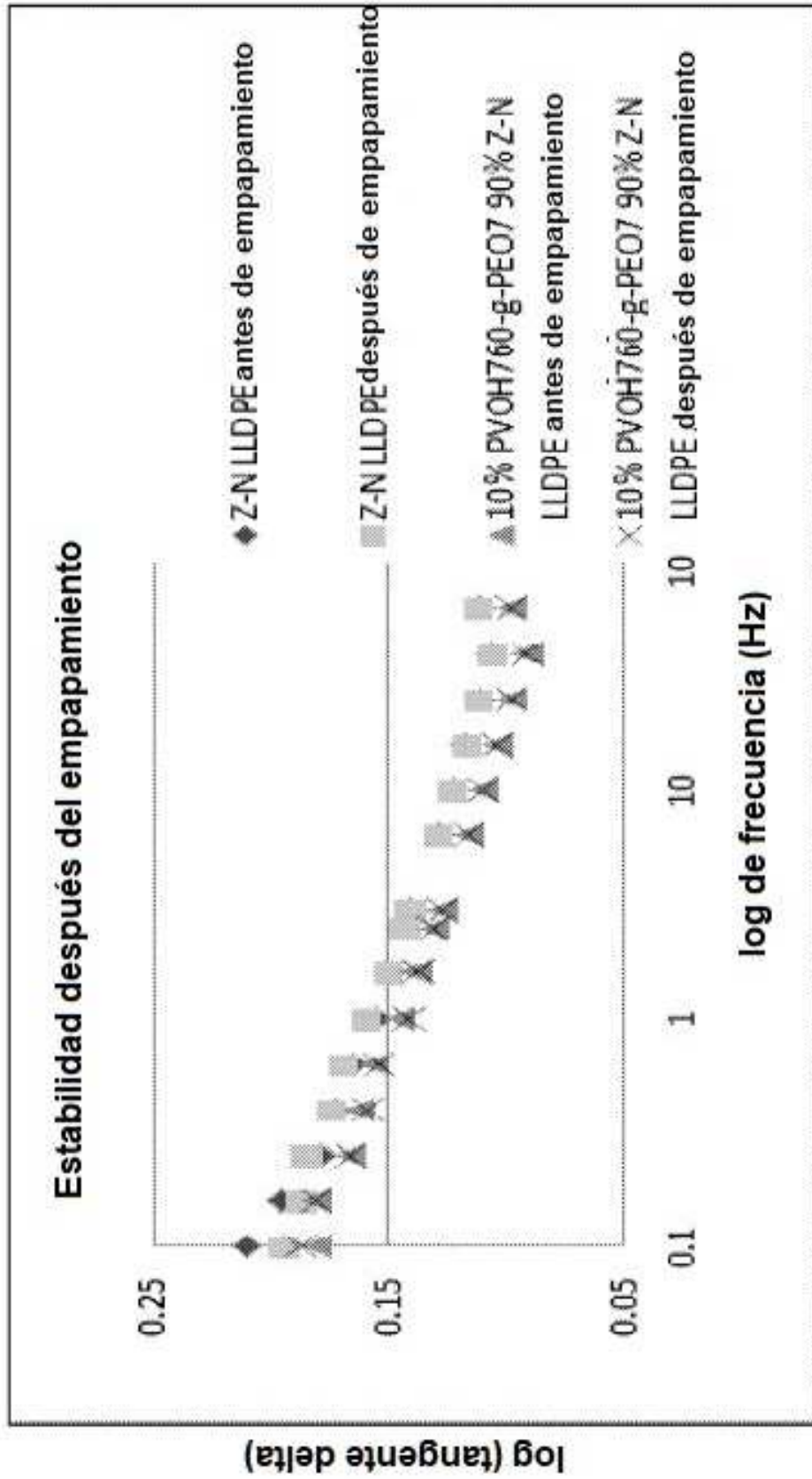


Figura 21
Ángulos de contacto

Muestras	Superficie lisa			Superficie porosa		
	Ángulos estáticos de avance	Ángulos de retroceso	Ángulos estáticos de avance	Ángulos de retroceso	Ángulos estáticos de avance	Ángulos de retroceso
Z-N LLDPE (100%)	96	103	n/a	n/a	n/a	n/a
Z-N LLDPE (90%), PEO 200kDa (10%)	79	84	n/a	n/a	n/a	n/a
Z-N LLDPE (55%), PEO 200kDa (45%)	59	63	85	93	54	54
Z-N LLDPE (90%), PVOH760-g-PEO7(10%)	71	77	n/a	n/a	n/a	n/a
Z-N LLDPE (84%), PVOH760-g-PEO7(6%), PEO (10%)	50	65	64	76	35	35
Z-N LLDPE (70%), PVOH760-g-PEO7(5%), PEO (25%)	32	47	50	62	7	7
Z-N LLDPE(51.33%), PVOH760-g-PEO7(3.67%), PEO (45%)	14	31	69	75	32	32
Z-N LLDPE (70%), PVOH660-g-PEO14(5%), PEO (25%)	17	37	48	53	5	5

Figura 22
Muestras representativas

