

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 826**

51 Int. Cl.:

B65D 81/26 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2018** **PCT/GB2018/052955**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2019** **WO19175524**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2018** **E 18788872 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 3765379**

54 Título: **Composiciones**

30 Prioridad:

12.03.2018 GB 201803923

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2024

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**ASHFIELD, LAURA;
RODRIGUES RAMOS, JHONNY y
XU, HAN**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 985 826 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales y métodos para la adsorción de etileno. En particular, la presente invención se refiere al uso de recubrimientos de elastómero de silicona para producir materiales adecuados para la adsorción de etileno.

10 **Antecedentes de la invención**

La maduración excesiva o el deterioro de frutas, verduras y otro material orgánico durante el transporte o el almacenamiento pueden provocar notables pérdidas de productos y residuos. Este es un problema cada vez mayor para quienes participan en las cadenas de suministro de alimentos frescos que puede incluir tiempos de transporte largos y condiciones climáticas variables. Se ha demostrado que la modificación de la atmósfera en la que se almacena la materia orgánica es una estrategia efectiva para prolongar la vida de los alimentos. Por ejemplo, las alteraciones de los niveles de oxígeno y dióxido de carbono dentro del envase de los alimentos pueden reducir las tasas de respiración de los alimentos y, por lo tanto, ralentizar el deterioro de los alimentos frescos.

En otras estrategias se eliminan los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) del interior, o de los alrededores, del envase del alimento. Los VOC suelen emitirse por el propio alimento o pueden estar presentes en el entorno en que se almacena o transporta el alimento.

La presencia de tales VOC puede, por ejemplo, acelerar el deterioro de los alimentos, provocar olores o sabores no deseados, o producir cambios de color u otros cambios en la apariencia de los alimentos.

Uno de tales VOC es el etileno. El etileno es una hormona vegetal y desempeña una función clave en muchos procesos fisiológicos de las plantas. Por ejemplo, el etileno exógeno puede iniciar la maduración de la fruta, lo que a su vez puede conducir a la liberación de etileno a medida que la fruta madura ocasionando altas concentraciones locales. Otros tipos de alimentos frescos son también sensibles al etileno, incluso si su propia producción de etileno es baja. La tasa de generación de etileno puede ser un factor clave para determinar las concentraciones locales de etileno, y dicha tasa varía notablemente de un tipo de alimento a otro. Si los niveles de etileno son excesivos pueden provocar, por ejemplo, la maduración prematura de frutas y verduras, el marchitamiento de las flores frescas, y la pérdida de color verde y un aumento del amargor de las verduras.

Se ha demostrado que el control de los niveles ambientales de etileno es efectivo para prolongar la vida útil de muchos productos hortícolas, y comercialmente se utilizan diversos métodos de control del etileno. Los métodos incluyen los basados en la adsorción y oxidación de etileno, por ejemplo el uso de permanganato de potasio.

Se ha descubierto que las zeolitas dopadas con paladio actúan como adsorbentes del etileno. Por ejemplo, en la patente WO2007/052074 (Johnson Matthey Public Limited Company) se describe que puede usarse ZSM-5 dopado con paladio para adsorber etileno derivado de materia orgánica. Los adsorbentes usados para eliminar el etileno se usan típicamente en forma de polvo o como gránulos. En el caso de uso dentro de un envase de alimentos frescos, el material adsorbente típicamente está contenido dentro de una bolsita, almohadilla u otro inserto ubicado dentro del paquete.

Sería ventajoso incorporar los materiales adsorbentes dentro de materiales de envase como una alternativa a colocar el material adsorbente dentro de una bolsita, almohadilla u otro tipo de inserto. En tal caso el material adsorbente estaría más ampliamente disperso dentro del paquete y quedaría protegido del contacto directo con el agua. Además, si el material adsorbente se combina con el envase primario no hay necesidad de colocar uno o varios insertos adicionales dentro del envase. Estas ventajas podrían resultar en la inclusión de menos material adsorbente, la reducción de la cantidad de materiales de envase, y menos pasos de procesamiento.

Sin embargo, la combinación de adsorbentes inorgánicos con materiales poliméricos típicamente conduce a una pérdida significativa de la capacidad adsorbente y/o a una menor velocidad de adsorción, lo que conduce a un desempeño deficiente. Además, los métodos de procesamiento de polímeros pueden interferir con el material activo y provocar su desactivación. Los materiales resultantes también pueden experimentar baja estabilidad.

En la patente WO2016181132A1 (Innovia Films Ltd, Food Freshness Technology Holdings Ltd) se describe una película para uso en una estructura de envase que comprende un recubrimiento en la superficie de la película que comprende un aglutinante y un componente protuberante particulado capaz de eliminar los VOC. En los ejemplos se usan una zeolita dopada con paladio con copolímero acrílico soluble en agua o aglutinantes de poliuretano. Se afirma que la protrusión de las partículas puede mejorar la eficiencia de la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles debido al aumento del área de superficie del depurador frente al medio ambiente. Sin embargo, tal protrusión puede

conducir a problemas con pérdida del material depurador y posible contacto con los alimentos, o exposición del material adsorbente al agua.

5 En la patente WO2018/007798A1 se describe una película de superficie de impresión para etiquetas que comprende partículas protuberantes del depurador de VOC adheridas a la superficie de una película base con un aglutinante. Todos sus ejemplos usan un aglutinante de poliuretano y zeolita, pero en una lista de aglutinantes candidatos se mencionan las resinas de silicona.

10 En la patente GB2538255A se describe una película para empacar partículas protuberantes del depurador de VOC adheridas a la superficie de una película base con un aglutinante. Todos sus ejemplos usan un aglutinante de poliuretano o acrílico con una zeolita de paladio, pero en una lista de aglutinantes candidatos se mencionan las resinas de silicona.

15 Sigue existiendo la necesidad de desarrollar métodos y materiales adicionales que permitan combinar satisfactoriamente adsorbentes de etileno inorgánicos con materiales de envase.

Resumen de la invención

20 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que pueden usarse elastómeros de silicona en combinación con adsorbentes de etileno inorgánicos para proporcionar composiciones de recubrimiento que son estables, y que conservan una capacidad adsorbente y una velocidad de adsorción significativas. Tales composiciones pueden usarse para recubrir materiales base para producir materiales recubiertos que tienen mucha utilidad para la adsorción de etileno.

25 La invención permite que se proporcionan materiales para la adsorción de etileno, comprendiendo el material un material base y un recubrimiento sobre la superficie del material base, el recubrimiento que comprende un elastómero de silicona y un adsorbente de etileno inorgánico.

30 El material puede ser un material de envase. Típicamente, cuando el material es un material de envase, el material base es una película polimérica. Los materiales de envase según se describen en la presente memoria tienen el potencial de ofrecer una mejor eliminación del etileno desde el interior de un paquete, por ejemplo el etileno emitido por alimentos frescos, tales como frutas y/o verduras.

35 En un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición de siloxano curada por adición que comprende: (i) un poliorganosiloxano que comprende al menos dos grupos alqueno; (ii) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicona; y (iii) un adsorbente de etileno inorgánico que comprende una zeolita dopada con paladio. Tales composiciones tienen una utilidad potencial alta para recubrir materiales base para obtener materiales adecuados para la adsorción de etileno.

40 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un material para la adsorción de etileno que comprende un material base y un material de recubrimiento sobre la superficie del material base y que comprende un producto curado de la composición, curado en presencia de un catalizador de curado.

45 En un tercer aspecto de la invención se proporciona un método para preparar una composición de siloxano curado por adición, como se describe en la presente memoria, comprendiendo el método los pasos de combinar el poliorganosiloxano, el organohidrogenopolisiloxano, el adsorbente de etileno inorgánico y un catalizador de curado.

50 En un cuarto aspecto de la invención se proporciona un método para preparar un material, como se describe en la presente memoria, comprendiendo el método los pasos de (a) recubrir el material base con una composición de siloxano de curado por adición que comprende (i) un poliorganosiloxano que comprende al menos dos grupos alqueno; (ii) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicona; (iii) el adsorbente de etileno inorgánico; y (iv) un catalizador de curado; y (b) curar la composición de siloxano.

55 En un quinto aspecto de la invención, se proporciona una estructura de envase que comprende un material, comprendiendo el material un material base y un recubrimiento sobre la superficie del material base, comprendiendo el recubrimiento un elastómero de silicona y el adsorbente de etileno inorgánico.

Breve descripción de las figuras

60 La figura 1 muestra los resultados de una prueba de adsorción de etileno usando las películas recubiertas de los ejemplos 2A, 2B y 2C.

La figura 2 muestra los resultados de una prueba de adsorción de etileno usando las películas recubiertas de los ejemplos 3A, 3B y 3C.

65

La figura 3 muestra los resultados de una prueba de adsorción de etileno usando las películas recubiertas del ejemplo 4

La figura 4 muestra los resultados de una prueba de adsorción de etileno usando las películas recubiertas del ejemplo 5

Las figuras 5A y 5B muestran imágenes SEM de las películas recubiertas del ejemplo 6

La figura 6 muestra los resultados de pruebas realizadas con frutas, usando las películas recubiertas del ejemplo 7

La figura 7 muestra los resultados de pruebas de adsorción de etileno usando las películas del ejemplo 8.

Descripción detallada de la invención

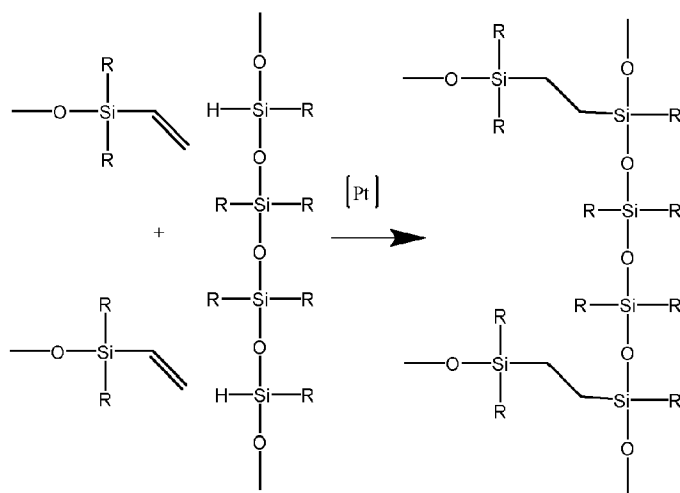
La presente invención se refiere a composiciones de siloxano que comprenden adsorbentes de etileno inorgánicos, y a materiales con un recubrimiento de elastómero de silicona que comprende un adsorbente de etileno inorgánico.

Los elastómeros de silicona se preparan a partir de poliorganosiloxanos lineales que sostienen cadenas laterales reactivas, tales como grupos vinilo, con los que pueden establecer enlaces cruzados para formar elastómeros de silicona.

Los presentes inventores han identificado que los elastómeros de silicona que se forman mediante curado por adición proporcionan ventajas en cuanto a la retención de la actividad de los adsorbentes inorgánicos del etileno en comparación con los elastómeros de silicona formados mediante otros métodos de curado, tales como curado con peróxido o condensación. Sin limitarse a ninguna teoría, se propone que los reactivos y grupos reactivos que se usan para otras técnicas de curado pueden reaccionar con metales de transición que pueden estar presentes en los adsorbentes inorgánicos ocasionando una reducción de la actividad.

Por lo tanto, preferiblemente, las composiciones de siloxano descritas en la presente memoria se curan mediante un proceso de curado por adición, y los recubrimientos comprenden elastómeros de silicona formados mediante un proceso de curado por adición.

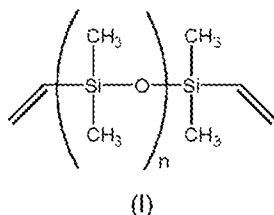
Como se indica en el diagrama de reacción esquemático que se muestra a continuación, el curado por adición típicamente se produce por la reacción de los grupos Si-H presentes en un agente reticulante con los grupos vinilo presentes en el poliorganosiloxano, en presencia de un catalizador, tal como una sal o un complejo de platino, paladio o rodio; por ejemplo:



En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de siloxano obtenido mediante curado por adición que comprende:

- (i) un poliorganosiloxano que comprende al menos dos grupos alquénilo;
- (ii) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicona;
- (iii) un adsorbente inorgánico del etileno, en donde el adsorbente inorgánico del etileno comprende una zeolita dopada con paladio.

Típicamente, el poliorganosiloxano es un polidimetilsiloxano, por ejemplo un polidimetilsiloxano terminado en vinilo, representado por la fórmula I (donde n designa una unidad repetida):

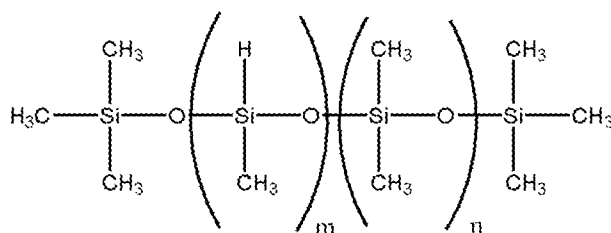


Típicamente, el polidimetilsiloxano terminado en vinilo tiene un peso molecular de entre 300 y 28 000 g/mol.

Típicamente, el polidimetilsiloxano terminado en vinilo tiene una viscosidad menor que 2000 mPa.s a 25 °C, preferiblemente menor que 1500 mPa.s o menor que 1000 mPa.s; y más preferiblemente, menor que 500 mPa.s, tal como menor que 250 mPa.s. El polidimetilsiloxano terminado en vinilo puede tener una viscosidad mayor que 0,01 mPa.s. La reducción de la viscosidad del polidimetilsiloxano terminado en vinilo conduce a una reducción en la viscosidad de la composición de siloxano, lo que puede ser beneficioso para una aplicación coherente con el material base y permitir que se utilicen métodos tales como el recubrimiento por pulverización.

Tales materiales están disponibles comercialmente, por ejemplo de Gelest Inc.

Las composiciones comprenden también un organohidrógenopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicona, por ejemplo, un copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano, tal como un copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxano, representado por la fórmula II (donde n y m designan unidades repetidas):



Fórmula II

Típicamente, el copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxano tiene un peso molecular de entre 500 y 30 000 g/mol, tal como entre 900 y 30 000 g/mol.

Preferiblemente, el poliorganosiloxano es un polidimetilsiloxano terminado en vinilo y el organohidrógenopolisiloxano es un copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano.

El porcentaje de átomos de silicona en el organohidrógenopolisiloxano que están unidos a hidrógeno (contenido de Si-H) es un factor importante en el grado de reticulación que se observa en la composición de elastómero curada. Tales materiales con diferentes rangos de contenido de Si-H están disponibles comercialmente, por ejemplo de Gelest Inc.

Se ha descubierto que la variación del grado de reticulación en los materiales recubiertos puede conducir a cambios en la velocidad de adsorción de etileno. Preferiblemente, el organohidrógenopolisiloxano es un copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano, con un % en moles de MeHSiO-H superior al 5 % en moles, o superior al 15 % en moles, tal como entre el 5 % y el 60 % en moles, más preferiblemente, entre el 40 % y el 60 % en moles. Tales materiales tienen típicamente un peso molecular de entre 900 y 30 000 g/mol, tal como entre 1500 y 30 000 g/mol.

Se ha descubierto que puede ser preferible usar materiales copoliméricos de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano con un peso molecular en el rango de 500 a 2500 g/mol. Tales materiales tienen preferiblemente un % en moles de MeHSiO-H superior al 5 % en moles, o superior al 15 % en moles, tal como entre el 5 % y el 60 % en moles, o entre el 15 % y el 60 % en moles, más preferiblemente, entre el 40 % y el 60 % en moles. Se ha descubierto que tales materiales proporcionan composiciones de siloxano con propiedades que permiten un recubrimiento rápido sobre películas poliméricas, y que pueden formar recubrimientos con altas tasas de adsorción de etileno.

Típicamente, las composiciones de siloxano se curan elevando la temperatura de la composición por encima de la temperatura ambiente. En tales casos el curado se lleva a cabo típicamente usando un catalizador de metal del grupo del platino, tal como un catalizador de platino. Tales catalizadores están disponibles comercialmente, por ejemplo el catalizador basado en platino C1098 (complejo de Pt(0) en tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano), disponible de Johnson Matthey), o pueden prepararse fácilmente por un experto en la técnica. Típicamente, un paso de curado térmico implica calentar el recubrimiento a una temperatura de entre 60 y 90 °C, por ejemplo a 80 °C durante 5 minutos.

En algunos casos, puede ser preferible usar composiciones de siloxano activadas por ultravioleta (UV), es decir, composiciones que pueden activarse mediante la aplicación de luz UV que conduce al curado. Tales composiciones pueden proporcionar ventajas en cuanto a la retención de la actividad depuradora de etileno de los adsorbentes inorgánicos de etileno, se ha descubierto que tales composiciones pueden sufrir desactivación a temperaturas elevadas en presencia de los componentes de la composición de siloxano. Además, como las composiciones activadas por UV pueden almacenarse típicamente por períodos más prolongados y tienen menores requisitos de energía de curado que las composiciones curables térmicamente. En tales casos la activación por UV y después el curado se llevan a cabo típicamente usando un catalizador de platino, por ejemplo acetilacetato de platino (II) (Pt(acac)₂, disponible comercialmente de Sigma Aldrich) o trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV) (MeCpPtMe₃, disponible comercialmente de Sigma Aldrich). Típicamente, un paso de activación UV implica la aplicación de luz UV al recubrimiento durante un período de entre 10 segundos y 10 minutos, tal como entre 1 y 10 minutos.

Se entenderá que las composiciones pueden formularse para incluir el catalizador de curado, o que el catalizador de curado puede proporcionarse por separado y mezclarse con la composición antes de su aplicación.

Las composiciones también comprenden adsorbentes inorgánicos de etileno, típicamente en forma particulada. Tales materiales pueden eliminar el etileno de un entorno en contacto con el adsorbente. Cabe señalar que los términos “adsorbente” y “adsorción” tal como se usan en la presente memoria no deben interpretarse como limitados a la captación de etileno a una ruta particular e incluyen la conversión química de etileno en compuestos secundarios. Tal como se usa en la presente memoria, el término “adsorbente” es sinónimo de “absorbente”.

El adsorbente inorgánico de etileno es una zeolita, que está dopada con paladio. Las zeolitas pueden clasificarse por el número de átomos T, donde T = Si o Al, que define las aberturas de poro. Las zeolitas se denominan de poro pequeño (tamaño máximo de poro con anillo de 8 miembros), de poro mediano (tamaño máximo de poro con anillo de 10 miembros) o de poro grande (tamaño máximo de poro con anillo de 12 miembros). Preferiblemente, en la presente invención la zeolita tiene una estructura de poros pequeños o medianos, más preferiblemente la zeolita tiene una estructura de poros pequeños. Se ha descubierto que las zeolitas con poros pequeños o medianos retienen un mayor nivel de capacidad adsorbente cuando se combinan con materiales poliméricos, en comparación con las zeolitas con estructuras de poros grandes.

Los tipos de estructura también pueden clasificarse por el diámetro máximo de una esfera que puede difundirse a lo largo de un canal de la estructura de zeolita. Preferiblemente, el diámetro máximo es mayor que 3 Å, o más preferiblemente mayor que 3,5 Å, permitiendo una rápida difusión del etileno en la estructura de zeolita. Puede ser preferible que el diámetro máximo sea menor que 5 Å, o menor que 4 Å, para ayudar a la retención de la capacidad adsorbente cuando se combina con el aglutinante. Preferiblemente, el diámetro máximo del tipo de estructura es entre 3 Å y 5 Å, o preferiblemente entre 3,5 Å y 5 Å. Estos datos se encuentran, por ejemplo en la Base de datos de estructuras de zeolita (Structure Commission of the International Zeolite Association, <http://www.iza-structure.org/databases/>).

Los tipos de estructura de zeolita preferidos incluyen zeolitas de poro mediano con un tipo de estructura MFI y zeolitas de poro pequeño con un tipo de estructura AEI o CHA. Los códigos de tres letras usados en la presente memoria representan un tipo de estructura según la “IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature” y/o la “Structure Commission of the International Zeolite Association”.

Se prefiere que el tipo de estructura se seleccione de entre AEI y CHA, más preferiblemente CHA. Se entenderá que las zeolitas pueden incluir regiones en las que la estructura es una mezcla o un intercrecimiento, tal como un intercrecimiento CHA/AEI, sin embargo, generalmente se prefiere que la zeolita tenga una estructura que no sea un intercrecimiento de más de un tipo de estructura.

Típicamente, la zeolita tiene una relación molar de sílice a alúmina (SAR, por sus siglas en inglés) menor que o igual a 100:1, tal como entre 10:1 y 50:1, preferiblemente entre 10:1 a 40:1, más preferiblemente 20:1 a 30:1.

La estructura de zeolita puede compensarse mediante cationes, tales como cationes de elementos alcalinos y/o alcalinotérreos (p. ej., Na, K, Mg, Ca, Sr, y Ba), cationes de amonio y/o protones. Preferiblemente, la zeolita está en forma de hidrógeno.

La zeolita se dopa con paladio, y típicamente comprende del 0,1 % al 10 % en peso de paladio basado en el peso total de la zeolita dopada, preferiblemente del 0,2 % al 2 % en peso, del 0,3 % al 1,8 % en peso, del 0,3 % al 1,6 % en

peso, del 0,3 % al 1,4 % en peso, más preferiblemente del 0,3 % al 1,2 % en peso, del 0,4 % al 1,2 % en peso, del 0,6 % al 1,2 % en peso, o del 0,8 % al 1,2 % en peso.

5 El material de zeolita en el recubrimiento está preferiblemente en forma de partículas, que típicamente tienen una distribución de volumen con un tamaño (d50) de 1 µm a 25 µm, preferiblemente 5 y 10 µm.

10 La distribución de los tamaños de las partículas incluidas en la composición de recubrimiento puede medirse, por ejemplo, mediante difracción láser, por ejemplo generando una suspensión de partículas en agua desionizada y midiendo la distribución de los tamaños de las partículas usando un Malvern Mastersizer 2000.

Típicamente, estas zeolitas se preparan mediante impregnación en humedad incipiente usando una solución de nitrato de paladio, secando las partículas, y después calcinándolas a una temperatura entre 450 °C y 750 °C.

15 Típicamente, el adsorbente inorgánico de etileno comprende al menos un 1 % en peso del peso total de la composición de siloxano, tal como al menos un 10 % en peso del peso total de la composición de siloxano, preferiblemente al menos un 15 % en peso o al menos un 20 % en peso. La cantidad máxima de adsorbente inorgánico de etileno no está particularmente limitada en la presente invención, pero, típicamente, el adsorbente inorgánico de etileno comprende menos de un 50 %, en peso del peso total de la composición de siloxano. Si la cantidad de adsorbente inorgánico de etileno supera el 50 % en peso esto puede generar dificultades a la hora de proporcionar una aplicación uniforme del recubrimiento.

20 Típicamente, el adsorbente inorgánico de etileno comprende entre el 1 % y el 50 %, en peso del peso total de la composición de siloxano.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, los presentes inventores han descubierto que la variación del grado de reticulación en el elastómero de silicona curado, que puede evaluarse midiendo la dureza del elastómero de silicona curado, puede conducir a cambios en la velocidad de adsorción de etileno cuando el elastómero se combina con un adsorbente inorgánico de etileno.

30 Por lo tanto, preferiblemente, los componentes de la composición de siloxano se seleccionan de tal modo que la dureza de la composición después del curado sea al menos > 15, preferiblemente entre 40 y 60, según se mide con un durómetro Shore tipo A.

35 La viscosidad de la composición de siloxano es preferiblemente menor que 3000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente menor que 2000 mPa·s a 25 °C, y más preferiblemente menor que 1500 o menor que 1000 mPa·s a 25 °C. Esto hace posible que las composiciones se usen directamente en métodos de recubrimiento con rodillo sin una dilución significativa con un disolvente adicional u otros agentes diluyentes. También puede preferirse que la viscosidad de la composición de siloxano sea preferiblemente menor que 200 mPa·s a 25 °C o menor que 150 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente menor que 100 mPa·s, o incluso más preferiblemente menor que 50 mPa·s. Esto permite que las composiciones también se usen directamente en métodos de recubrimiento por pulverización sin una dilución significativa con un disolvente adicional u otros agentes diluyentes. Típicamente, la composición de siloxano tiene una viscosidad mayor que 5 mPa·s a 25 °C, tal como entre 5 y 200 mPa·s a 25 °C.

45 Las composiciones de siloxano se elaboran típicamente mediante un método que comprende el paso para combinar el poliorganosiloxano, el organohidrógenopolisiloxano el adsorbente inorgánico, y un catalizador de curado. Los componentes se mezclan típicamente después a temperatura ambiente, por ejemplo usando un agitador magnético.

Puede ser preferible que el método comprenda los siguientes pasos:

- 50 (i) combinar el poliorganosiloxano, el organohidrógenopolisiloxano, y el adsorbente inorgánico de etileno;
(ii) añadir posteriormente un catalizador de curado.

Alternativamente, puede ser preferible que el método comprenda los siguientes pasos:

- 55 (i) combinar el poliorganosiloxano, el organohidrógenopolisiloxano, y el catalizador de curado;
(ii) añadir posteriormente el adsorbente inorgánico de etileno.

60 En un aspecto adicional de la invención se proporciona un material para la adsorción de etileno, comprendiendo el material un material base y un recubrimiento sobre la superficie del material base, comprendiendo el recubrimiento un elastómero de silicona y el adsorbente inorgánico de etileno. Tales materiales son capaces de eliminar etileno de un entorno en contacto con la superficie del material, tal como el interior de un paquete de productos frescos. El recubrimiento se forma usando composiciones de siloxano, tal como se ha descrito anteriormente.

65

Los inventores actuales han descubierto que el uso de elastómeros de silicona para unir el adsorbente inorgánico de etileno en el recubrimiento es ventajoso, ya que el adsorbente inorgánico de etileno puede encapsularse por completo en la composición de elastómero y retener tasas de eliminación de etileno y capacidad de adsorción significativas, y que no es necesario que el adsorbente inorgánico de etileno sobresalga de la superficie del recubrimiento. Por lo tanto, en una realización, esencialmente no hay protrusión de partículas de adsorbente inorgánico de etileno de la superficie del recubrimiento, y/o las partículas de adsorbente de etileno inorgánico no sobresalen de la superficie del recubrimiento más allá del espesor básico de la capa de recubrimiento.

Los expertos comprenderán que el recubrimiento puede, por ejemplo, cubrir toda la superficie del material base, o puede aplicarse a un lado del material base, por ejemplo en el caso de un material de envase, en el lado destinado a formar una parte o la totalidad del interior del envase, o puede aplicarse a parte de la superficie del material base.

Típicamente, el adsorbente inorgánico de etileno comprende al menos un 1 % en peso del peso total del recubrimiento o al menos un 10 % en peso del peso total del recubrimiento, preferiblemente al menos un 15 % en peso o al menos un 20 % en peso. La cantidad máxima de adsorbente inorgánico de etileno no está particularmente limitada en la presente invención, pero típicamente el adsorbente inorgánico de etileno comprende menos del 50 % en peso del peso total del recubrimiento. Un contenido de adsorbente inorgánico de etileno en el recubrimiento inferior al 1 % en peso puede conducir a una capacidad de adsorción de etileno insuficiente. El recubrimiento tiene un espesor típico de 5 a 200 μm .

Preferiblemente, el elastómero de silicona curado tiene una dureza de al menos > 15 , preferiblemente entre 40 y 60, según se mide con un durómetro Shore tipo A.

En una realización preferida de la invención, el material es un material de envase, tal como una película de envase, o una bolsa, o una tapa para un recipiente, tal como una tapa de botella, o la tapa de una caja bivalva, o un inserto de envase, tal como una tira o almohadilla, por ejemplo una tira de Tyvek®, o una tira de película polimérica.

En el caso de que el material sea una película de envase o una bolsa, el material base es típicamente una película polimérica, por ejemplo una película polimérica formada a partir de una poliamida, un polietileno, un polipropileno, un copolímero de acetato de vinilo etileno, un polietileno tereftalato, un poliestireno, o una mezcla, combinación o copolímero de los mismos. Preferiblemente, la película polimérica es un acetato de vinilo etileno, un polietileno de baja densidad, un polipropileno de alta densidad, un polipropileno orientado biaxialmente, una poliamida o un poliestireno de alto impacto.

Las películas poliméricas pueden formarse a partir de una única capa de polímero, o pueden comprender una estructura laminada de dos o más capas que pueden ser del mismo material o de materiales diferentes. Típicamente, las películas de envase tienen un espesor de entre 5 μm y 200 μm , preferiblemente de 10 a 100 μm , y más preferiblemente de 15 a 40 μm .

Los materiales recubiertos se preparan típicamente mediante un método que comprende los siguientes pasos: (i) recubrir el material base con una composición de siloxano, curada por adición que contiene un catalizador de curado, tal como se describe en la presente memoria; (ii) curar la composición de siloxano.

La composición de siloxano puede recubrirse sobre el material base en el paso (i), usando métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo mediante recubrimiento por pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla sobre rodillo, recubrimiento con matriz ranurada.

En el caso de que el material base sea una película de envase, el paso de recubrimiento puede llevarse a cabo ventajosamente usando los métodos de recubrimiento por rodillo de grabado, recubrimiento de matriz ranurada o recubrimiento por pulverización.

Los expertos en la técnica comprenderán que la superficie de la película de envase puede tratarse antes del paso de recubrimiento (i) para promover la adhesión, por ejemplo mediante tratamiento con plasma o corona.

A continuación, en el paso (ii), la composición de siloxano aplicada al material base como recubrimiento se cura. Si la composición de siloxano es una composición térmicamente curable, la temperatura del recubrimiento se eleva por encima de la temperatura ambiente para curar la composición, por ejemplo a una temperatura entre 60 °C y 90 °C. Si la composición de siloxano es una composición activada por UV, el recubrimiento se somete a irradiación con luz UV, por ejemplo mediante la aplicación de luz UVA (315~400 nm) y/o luz UVB (280 ~ 315 nm), o mediante exposición a luz natural. El experto en la técnica comprenderá que la duración del tiempo de aplicación de luz depende, por ejemplo, del espesor del recubrimiento y de la cantidad de adsorbente inorgánico contenido en la capa de recubrimiento, sin embargo una duración típica para la aplicación de luz UV es por un periodo de tiempo entre 10 segundos y 10 minutos, tal como entre 1 minuto y 10 minutos. Después puede elevarse la composición por encima de temperatura ambiente para curar la composición, o puede curarse a temperaturas ambiente después de la activación por UV.

Los materiales como se describen en la presente memoria pueden usarse ventajosamente para la adsorción de etileno, tal como etileno procedente de materia orgánica, tal como frutas, verduras, flores cortadas, u otros productos alimenticios. En particular, los materiales pueden usarse para la adsorción de etileno procedente de productos climatéricos, tales como plátanos, aguacates, nectarinas, melones y peras que liberan una explosión de etileno durante la maduración, acompañada de un aumento de la respiración. Otros tipos de productos no climatéricos que son sensibles al etileno incluyen patatas, cebollas, brócoli, repollo y flores cortadas.

Típicamente, la materia orgánica está contenida en una estructura de envase durante el almacenamiento y el transporte, tal como una jaula, bolsa, botella, caja o canastilla. Por lo tanto, los materiales pueden usarse ventajosamente para controlar los niveles de etileno dentro de tales estructuras de envase.

Los materiales pueden usarse para sellar la estructura del envase, por ejemplo para sellar una canastilla, una botella o una caja, o pueden formar la mayor parte de la estructura del envase, como en el caso de una bolsa, o pueden usarse para envolver productos o envolver contenedores de productos, tales como cajas o productos agrícolas.

La estructura de envase puede comprender una película de envase que está perforada, por ejemplo con orificios o hendiduras que típicamente tienen entre 50 y 500 μm de diámetro o longitud, según corresponda. Tales perforaciones pueden formarse mediante perforación con láser. En uso, el grado de perforación puede usarse para controlar la composición gaseosa dentro de la estructura del envase una vez que el producto se ha colocado en su interior, lo que lleva a un menor contenido de oxígeno. Una estructura de envase de este tipo puede conocerse como envase en atmósfera modificada. Pueden usarse estructuras de envase en atmósfera modificada y no modificada con películas de envase tal como se describe en la presente memoria.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan para ayudar a comprender la presente invención y no pretenden limitar su alcance.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan para ayudar a comprender la presente invención y no pretenden limitar su alcance.

Ejemplo 1 - Preparación de zeolita dopada con paladio al 1 % en peso

Chabazita H dopada con Pd al 1 % (SAR=22): Las muestras se prepararon mediante impregnación en humedad incipiente. Se pesó una solución de nitrato de Pd (-8 %) en una cantidad equivalente al 1 % en peso de metal sobre la zeolita. A continuación se diluyó la solución de nitrato de Pd con agua hasta aproximadamente un 60-70 % de llenado de poros de la zeolita. La solución se añadió al polvo de H-chabazita (obtenido de Tosoh Corporation) usando una pipeta y se agitó manualmente cada pocas gotas añadidas y los "grumos húmedos" se rompieron usando una espátula para mantener la muestra lo más homogénea posible. A continuación la muestra se secó a 105 °C (2 horas) y después se calcinó a una temperatura de 700 °C durante 2 horas con una velocidad de rampa de 10 °C/min.

Ejemplo 2 - Preparación de composiciones de siloxano con diferentes proporciones de reticulante a siloxano

El método general de preparación de composiciones de siloxano (las cantidades de zeolita, elastómero y reticulante se proporcionan en la Tabla 1): se mezcló chabazita de Pd al 1 % en peso (como se prepara en el ejemplo 1, se tamiza para obtener material con un tamaño de partícula menor que 75 μm) con polidimetilsiloxano terminado en vinilo (DMS-V21, viscosidad 100 mPa.s, % en peso de vinilo: 0,8-1,2, Gelest Inc.) usando un mezclador de velocidad a 3000 rpm durante 1 minuto. Se añadió el agente reticulante HMS-501 (copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano, viscosidad entre 10 y 15 mPa.s, 44-55 % en moles de MeHSiO, Gelest) y la mezcla se agitó con una espátula durante 30 segundos antes de añadir el 2 % en peso del catalizador de platino C1098 (complejo de Pt(0) en tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano, Johnson Matthey) (25 mg).

Tabla 1 - Cantidades de depurador, elastómero y reticulador usados en los ejemplos del ejemplo 2

Ejemplo	PDMS: Relación en peso del reticulante	Zeolita (g)	PDMS (g)	Reticulante (g)	Catalizador (g)	Total (g)
2A	10:1	2,06	7,27	0,72	0,025	10 075
2B	20:1	2,08	7,65	0,38	0,025	10 135
2C	40:1	2,07	7,81	0,19	0,025	10 095

La dureza de las composiciones de siloxano después del curado se evalúa usando un durómetro Shore Tipo A. Se cura una muestra de la composición de silicona y después se prueba con el durómetro. Para garantizar que el valor de dureza se mida después de completar el proceso de curado, la dureza de la composición puede probarse

repetidamente después de intervalos de tiempo hasta que el valor de dureza sea el mismo durante dos pruebas consecutivas (por ejemplo, los dos valores están dentro de ± 1).

En el ejemplo 2, se curó una muestra de cada composición de siloxano (2A, 2B y 2C) a 80 °C durante 5 minutos en un horno. A continuación se midió la dureza después de 2 días a temperatura ambiente usando un durómetro Shore tipo A. El durómetro se calibró con valores de 25 y 75 antes de la medición de cada muestra. Se informa un valor promedio después de diez mediciones por muestra.

Las composiciones curadas dieron valores de dureza como sigue: Ejemplo 2A (10:1) 44, ejemplo 2B (20:1) 12, ejemplo 2C (40:1) 2,8.

Preparación de películas recubiertas con elastómeros de silicona formadas a partir de las composiciones 2A a 2C

Las composiciones se recubrieron sobre una película de LDPE (40 μm de espesor) usando un aplicador de película para dar un espesor de recubrimiento de 60 μm . La película recubierta se curó a 80 °C durante 5 minutos en un horno.

Prueba de películas recubiertas con elastómeros de silicona formados a partir de las composiciones 2A a 2C

La pegajosidad de las películas recubiertas se evaluó cualitativamente tocando las películas después del curado. La adherencia del recubrimiento se evaluó cualitativamente raspando el recubrimiento con una espátula metálica.

Tabla 2 - Propiedades de las películas recubiertas con las composiciones 2A, 2B y 2C.

Ejemplo	PDMS: Relación en peso del reticulante	¿Pegajoso?	Adhesión
2A	10:1	No	Bien
2B	20:1	No	Ok
2C	40:1	Sí	Pobre

Adsorción de etileno

Las películas recubiertas se evaluaron en una prueba de adsorción de etileno.

Método general: La película recubierta se colocó dentro de un frasco de 2 litros que posteriormente se lavó con 500 ppm de etileno. El tamaño de la pieza de película recubierta se seleccionó para que contuviera 0,2 g de material de zeolita. El frasco se mantuvo a 5 °C con una humedad controlada del 95 %. Se tomó una muestra del gas dentro del frasco a intervalos regulares y se analizó la presencia de etileno mediante cromatografía de gases.

Resultados: Los resultados de la prueba de adsorción de etileno se muestran en la figura 1 (con 0,2 g de polvo de Pd-chabazita como un control). Esta prueba indicó que todas las muestras mostraron una capacidad significativa para adsorber etileno. El ejemplo 2A (relación elastómero a reticulante 10:1) mostró la mayor adsorción de etileno coincidiendo la concentración de etileno con la de la muestra de polvo de control en 5 horas.

Ejemplo 3 - Preparación de composiciones de siloxano con diferentes agentes reticulantes

Se produjeron una serie de ejemplos de composiciones de siloxano usando el método general del ejemplo 2 en un elastómero: relación peso reticulador de 10:1. Cada agente reticulante era un copolímero de dimetilsiloxano-metilhidrosiloxano con diferentes grados de metilhidrosiloxano como sigue:

Ejemplo 3A - HMS-501 (44-55 % en moles de metilhidrosiloxano, MW 900-1200 g/mol, Gelest)

Ejemplo 3B - HMS-301 (25-35 % en moles de metilhidrosiloxano, MW 1900-2000 g/mol, Gelest)

Ejemplo 3C - HMS-151 (15-18 % en moles de metilhidrosiloxano, MW 1900-2000 g/mol, Gelest)

Ejemplo 3D - HMS-071 (7-9 % en moles de metilhidrosiloxano, MW 1900-2000 g/mol, Gelest)

El ejemplo 3D no se curó usando temperaturas y tiempos de curado estándar y por lo tanto no se evaluó más.

La dureza de las composiciones de siloxano después del curado se evaluó como se describe en el ejemplo 2.

Las tintas curadas dieron valores de dureza como sigue: Ejemplo 3A: 52,2; ejemplo 3B: 57,3; ejemplo 3C: 4,2

Preparación y prueba de películas recubiertas con elastómeros de silicona formadas a partir de las composiciones 2A a 2C

Las composiciones se recubrieron sobre una película de LDPE y se ensayó la adsorción de etileno como se describe en el ejemplo 2. Los resultados se muestran en la figura 2. Esta prueba indicó que todas las muestras mostraron una capacidad significativa para adsorber etileno. La película recubierta con la composición preparada en el ejemplo 3A (44-55 % de contenido de metilhidrosiloxano en el agente reticulante) mostró la mayor adsorción de etileno, coincidiendo la concentración de etileno con la de la muestra de polvo de control en 6 horas.

Ejemplo 4 - Preparación de una película polimérica recubierta con una composición de elastómero de silicona activada por UV

Polidimetilsiloxano terminado en vinilo (DMS-V21, viscosidad 100 cSt, % en peso de vinilo: 0,8-1,2, Gelest Inc) (2 ml) y agente reticulante (HMS-501, copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano, viscosidad 10-15 mPa.s, 44-55 % molar de MeHSiO, Gelest) (136 µl) se mezclaron durante un minuto usando un mini agitador magnético IKA Topolino a media velocidad. Se añadió catalizador de Pt(acac)₂ (20 µl, 0,0256 M en tolueno) y la mezcla se agitó durante un minuto más. 1 % en peso de chabazita dopada con paladio (0,4 g) y la mezcla se agitó durante cinco minutos más. Se añadió 1,2 g de composición de elastómero de silicona a una película polimérica LDPE y se recubrieron la superficie de la película usando una barra Mayer para producir un espesor de recubrimiento de 30 µm. La película recubierta se curó a temperatura ambiente bajo luz natural durante un período de 5 días.

La película recubierta se probó para determinar la adsorción de etileno como se describe en el ejemplo 2 junto con una muestra de la cantidad equivalente de 1 % en peso de polvo de chabazita dopado con paladio. Los resultados se muestran en la figura 3. Este experimento demostró que la tasa de eliminación de etileno de la película polimérica recubierta con la composición de elastómero de silicona activada por UV es comparable a la del depurador en polvo.

Ejemplo 5 - Preparación y prueba de películas recubiertas con diferentes composiciones de elastómero de silicona activada por UV

Método general de preparación de composiciones de siloxano (ejemplos 5A a 5F): Polidimetilsiloxano terminado en vinilo (PDMS, las cantidades añadidas se muestran en la Tabla 3), reticulante (copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano, las cantidades añadidas se muestran en la Tabla 3) y catalizador de platino (20 µL, solución 0,0256 M de Pt (acac)₂ en tolueno) se premezclaron durante 1 minuto a velocidad máxima usando un agitador magnético mini IKA antes de agregar 1 % en peso de chabazita dopada con paladio (0,5 g). La mezcla se agitó durante cinco minutos más.

Método general de preparación de composiciones de siloxano (ejemplos 5G a 5L): Como en los ejemplos 5A a 5F excepto que se añadió 1 g de chabazita dopada con Pd al 1 % en peso.

Tabla 3 - Composición de composiciones de siloxano preparadas en el ejemplo 5

Ej.	PDMS	Viscosidad (mPa·s)	MW (g/mol)	Reticulante	Viscosidad (mPa·s)	MW (g/mol)	% molar de MeHSiO	PDMS/ reticulante (ul/ul)	Relación de volumen PDMS a reticulante
5A	DMSV31	1000	28 000	HMS071	25-35	1900-2000	6-7	1807/193	9,36
5B	DMSV31	1000	28 000	HMS053	750-1000	20000-25000	4-6	1727/273	6,33
5C	DMSV31	1000	28 000	HMS031	25-35	1900-2000	3-4	1708/292	5,85
5D	DMSV31	1000	28 000	HMS301	25-35	1900-2000	25-35	1949/51	38,22
5E	DMSV31	1000	28 000	HMS151	25-35	1900-2000	15-18	1899/101	18,80
5F	DMSV31	1000	28 000	HMS082	110-150	5500-6500	7-9	1820/180	10,11
5G	DMSV05	4-8	800	HMS082	110-150	5500-6500	7-9	895/3105	0,29
5H	DMSV05	4-8	800	HMS053	750-1000	20000-25000	4-6	612/3388	0,18

Ej.	PDMS	Viscosidad (mPa·s)	MW (g/mol)	Reticulante	Viscosidad (mPa·s)	MW (g/mol)	% molar de MeHSiO	PDMS/reticulante (ul/ul)	Relación de volumen PDMS a reticulante
5I	DMSV05	4-8	800	HMS071	25-35	1900-2000	6-7	842/3158	0,27
5J	DMSV05	4-8	800	HMS151	25-35	1900-2000	15-18	1409/2591	0,54
5K	DMSV05	4-8	800	HMS031	25-35	1900-2000	3-4	571/3429	0,17
5L	DMSV05	4-8	800	HMS301	25-35	1900-2000	25-35	2084/1906	1,09

Las composiciones de siloxano 5A a 5L detalladas en la Tabla 3 se probaron como sigue:

Viscosidad

La viscosidad de las composiciones de siloxano (antes del curado) se midió usando un reómetro Discovery HR3 (TA Instruments). Se usó una placa paralela hecha de acero inoxidable de 40 mm de diámetro con una distancia de separación de 300 micrómetros desde la placa Peltier. La tinta de silicona se equilibró a 25 °C durante 60 segundos en reposo. La velocidad de corte se incrementó de 0,01 a 100 durante 300 segundos.

Dureza - La dureza de los elastómeros de silicona después del curado se evaluó usando el método descrito en el ejemplo 2 (excepto que el paso de curado se llevó a cabo colocando una muestra de la composición de siloxano bajo luz natural durante 5 días). Se informa un valor promedio después de cinco mediciones por muestra.

Preparación y prueba de películas recubiertas con elastómeros de silicona formadas a partir de las composiciones 5A a 5L

Cada una de las composiciones de siloxano se recubrió sobre LDPE y se curó bajo luz natural durante un período de 5 días.

Pegajosidad - Se probó la pegajosidad de las películas usando el siguiente método: La pegajosidad de cada película se midió a través del probador de pegajosidad con bola rodante RBT-100. La película de prueba con el lado recubierto hacia arriba se colocó horizontalmente sobre una mesa plana. El recubrimiento de película se alinea en el recorrido de la bola de rodamiento que se liberará en el probador de pegajosidad. La bola de rodamiento con un diámetro de 3,175 mm (1/8") se colocó en la parte superior del pasador de liberación. La pelota se soltó y rodó hasta detenerse sobre el recubrimiento pegajoso. Se midió y registró la distancia desde el punto donde la bola hace contacto inicialmente con el recubrimiento hasta donde se detiene la bola. Se usaron diez pruebas para determinar el promedio. Se usó una tira nueva de cinta adhesiva para comenzar cada prueba, y la bola se limpió después de cada rollo.

Adsorción de etileno - Se probó la absorción de etileno en las películas usando un método como se describe en el ejemplo 2.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 4, los resultados de las pruebas de adsorción de etileno también se muestran en la figura 4

Tabla 4 - Resultados de las pruebas de los ejemplos 5A a 5L

Ej.	Viscosidad de la composición de siloxano (mPa·s)	Pegajosidad de la película (mm)	Dureza de la composición de siloxano curado (Shore A)	Prueba de película- Etileno después de 4 horas (ppm)
5A	1324	43	22	234
5B	2005	Sin curar ¹		
5C	1271	45		160
5D	2999	96	32	58
5E	2206	96	28	105
5F	1907	15	15	157
5G	146	272	28	182

Ej.	Viscosidad de la composición de siloxano (mPa·s)	Pegajosidad de la película (mm)	Dureza de la composición de siloxano curado (Shore A)	Prueba de película- Etileno después de 4 horas (ppm)
5H	836	300	26	170
5I	44	113	9	182
5J	30	300	16	160
5K	45	Sin curar ¹		
5L	33	300	50	128
¹ sin curar después de un período de 5 días bajo luz natural				

Estos datos muestran que la viscosidad de la composición de siloxano sin curar depende de la masa molar del elastómero y del reticulante y de la relación de mezcla entre ellos, y que pueden obtenerse viscosidades adecuadas para recubrimiento por pulverización y grabado en presencia del adsorbente de etileno y zeolita dopada con Pd.

Los datos también muestran que todas las composiciones probadas son capaces de adsorber etileno de forma efectiva. El ejemplo 5D con un valor de MeHSiO de 25-35 % molar muestra la velocidad de adsorción más alta.

Ejemplo 6 - Preparación de una película recubierta y análisis SEM

Se preparó una composición de siloxano mezclando 1 % de Pd/Chabazita (20 % en peso) con una relación 10: 1 en peso de polidimetilsiloxano terminado en vinilo (DMS-V21) y agente reticulante (HMS-501) y catalizador de platino (10 ppm, C1098, 2 % Pt en siloxano cíclico metil vinilo, disponible de Johnson Matthey). La composición se recubrió sobre una película de LDPE usando un aplicador de película y después se curó a 80 °C durante cinco minutos.

La película recubierta se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) (figura 5A y 5B). Estas imágenes muestran la formación de un recubrimiento (A) sobre la película de LDPE (B). El espesor del recubrimiento es de aproximadamente 80 µm. La figura 5B muestra que las partículas del depurador de etileno están encapsuladas en el recubrimiento y no sobresalen de la superficie del recubrimiento.

Ejemplo 7 - Prueba de frutas

Se preparó una composición de siloxano según el método descrito en el ejemplo 6. La composición se recubrió usando un recubrimiento de grabado sobre un parche de una película de poliamida y después se curó calentando a 150 °C.

La película que incluía el parche recubierto se convirtió en una bolsa con una cantidad objetivo de Pd-chabazita al 1 % de 0,25 g. Se prepararon bolsas de control de poliamida (Xtend) y también bolsas de poliamida que contenían bolsitas con 0,25 g de polvo de Pd-chabazita al 1 %.

En cada bolsa se colocaron 2 peras (4 bolsas por grupo de tratamiento). Las bolsas se sellaron y después se almacenaron a 0 °C y los niveles de etileno en el interior se midieron cada pocos días tomando una muestra del gas del espacio superior y midiendo mediante cromatografía de gases.

Los resultados de los datos del ensayo de frutas se proporcionan en la figura 6. Estos datos muestran que las bolsas con el parche de silicona mantienen un nivel bajo de etileno durante toda la duración del estudio, y tienen un rendimiento mejorado con respecto al 1 % Pd/chabazita en polvo en sobres.

Ejemplo 8 - Datos comparativos

Se prepararon los siguientes materiales:

(a) 1 % de Pd/chabazita en polvo preparado como se describe en el ejemplo 1

(b) 1 % de Pd/chabazita en polvo en un aglutinante soluble en agua. Se diluyeron 4 g de una solución de alcohol polivinílico (PVA) al 5 % en H₂O con 10 g más de H₂O. A esta solución se añadió 6 g de polvo de chabazita de Pd al 1 %. La tinta se secó en el horno y el sólido resultante se molió hasta obtener un polvo fino.

(c) 1 % de Pd/chabazita en polvo en una película de alcohol etilvinílico. Se combinó 1 % de Pd/chabazita con EVA usando un extrusor de doble tornillo para crear una mezcla maestra. A continuación, la mezcla maestra se extruyó a través de una línea de película soplada para producir una estructura de tres capas, con la chabazita de Pd incorporada en la capa intermedia. La película tenía una cantidad objetivo de 5 % en peso de 1 % Pd/chabazita basada en el peso total de la película.

(d) 1 % de Pd/chabazita en un recubrimiento de elastómero de silicona sobre una película de LDPE

Preparado como se describe en el ejemplo 6

5 Se seleccionó una muestra de cada uno de (a) a (d) para proporcionar una cantidad objetivo de 1 % en peso de chabazita de Pd de 0,25 g. Cada muestra se analizó para determinar la adsorción de etileno según el método descrito en el ejemplo 2 anterior. Los resultados de esta prueba se proporcionan en la figura 7.

10 Estos datos muestran que la muestra (d) tiene una velocidad de adsorción más lenta que la muestra de polvo (a), pero una capacidad general similar, lo que indica que la película recubierta se ha producido sin pérdida de capacidad. Las muestras preparadas con el aglutinante PVA soluble en agua (b) y con la chabazita de Pd extrudida en una película de EVA (c) mostraron una menor velocidad de adsorción de etileno y una capacidad reducida en comparación con la muestra (d).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de siloxano de curado por adición que comprende:
 - 5 (i)un poliorganosiloxano que comprende al menos dos grupos alquénico;
 - (ii)un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicona;
 - (iii)un adsorbente de etileno inorgánico;
- 10 en donde el adsorbente de etileno inorgánico comprende una zeolita dopada con paladio.
2. Una composición según la reivindicación 1, en donde el adsorbente de etileno inorgánico comprende entre 1 y 50 % en peso del peso total de la composición.
- 15 3. Una composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición de siloxano se activa por UV.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliorganosiloxano es un polidimetilsiloxano terminado en vinilo y el organohidrogenopolisiloxano es un copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano.
- 20 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la zeolita es una zeolita de poros pequeños en la que el tamaño de poro máximo es un anillo de 8 miembros.
- 25 6. Una composición según la reivindicación 5, en donde la zeolita tiene un tipo de estructura de chabazita.
7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición comprende un catalizador de curado.
- 30 8. Un material para la adsorción de etileno, comprendiendo el material un material base y un recubrimiento sobre la superficie del material base, comprendiendo el recubrimiento un producto curado de una composición según la reivindicación 7.
9. Un método para preparar una composición según la reivindicación 7, comprendiendo el método el paso de combinar el poliorganosiloxano, el organohidrogenopolisiloxano, el adsorbente de etileno inorgánico, y el catalizador de curado.
- 35 10. Un método para elaborar un material para la adsorción de etileno, el material comprende un material base y un recubrimiento sobre la superficie del material base, comprendiendo el recubrimiento un elastómero de silicona y un adsorbente de etileno inorgánico; el método comprende los pasos de:
 - (i)recubrir el material base con una composición de siloxano según la reivindicación 7;
 - (ii)curar la composición de siloxano.
- 40 11. Un método según la reivindicación 10, en donde el material base es una película polimérica.
12. Un método según la reivindicación 11, en donde el paso de recubrimiento es un paso de recubrimiento por grabado o recubrimiento por pulverización.
- 50 13. Una estructura de envase que comprende un material según la reivindicación 8.

Figura 1

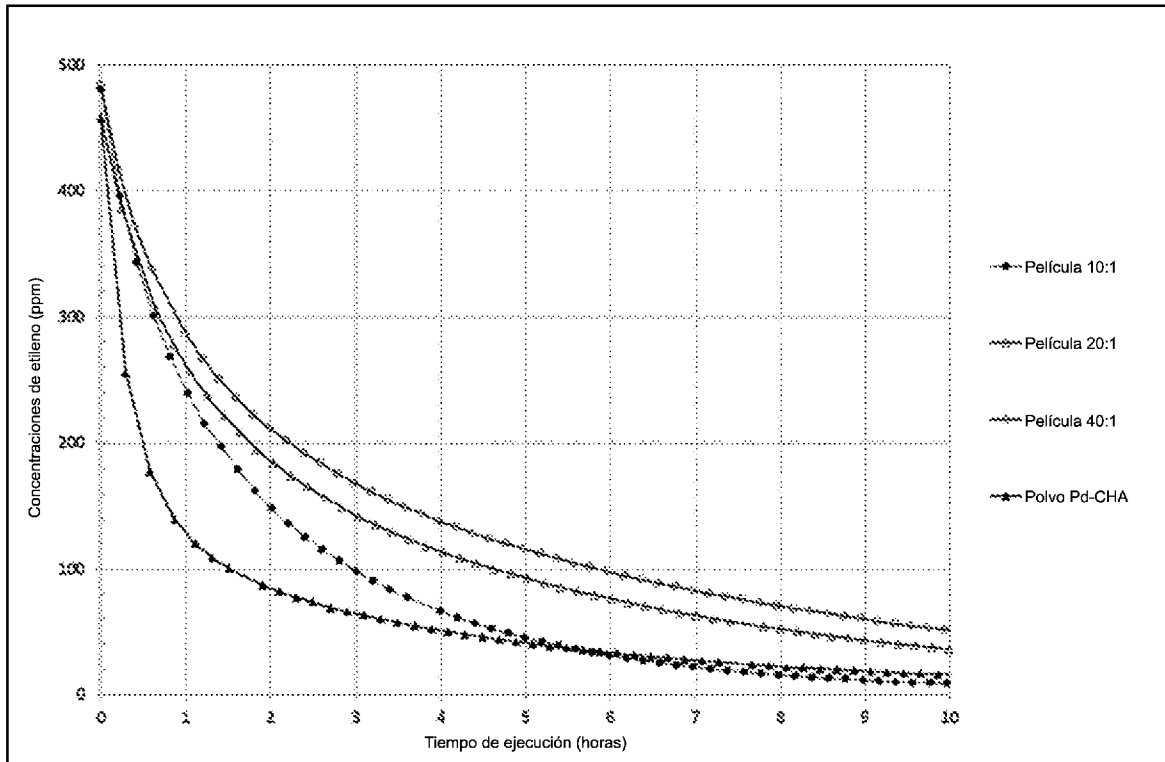


Figura 2

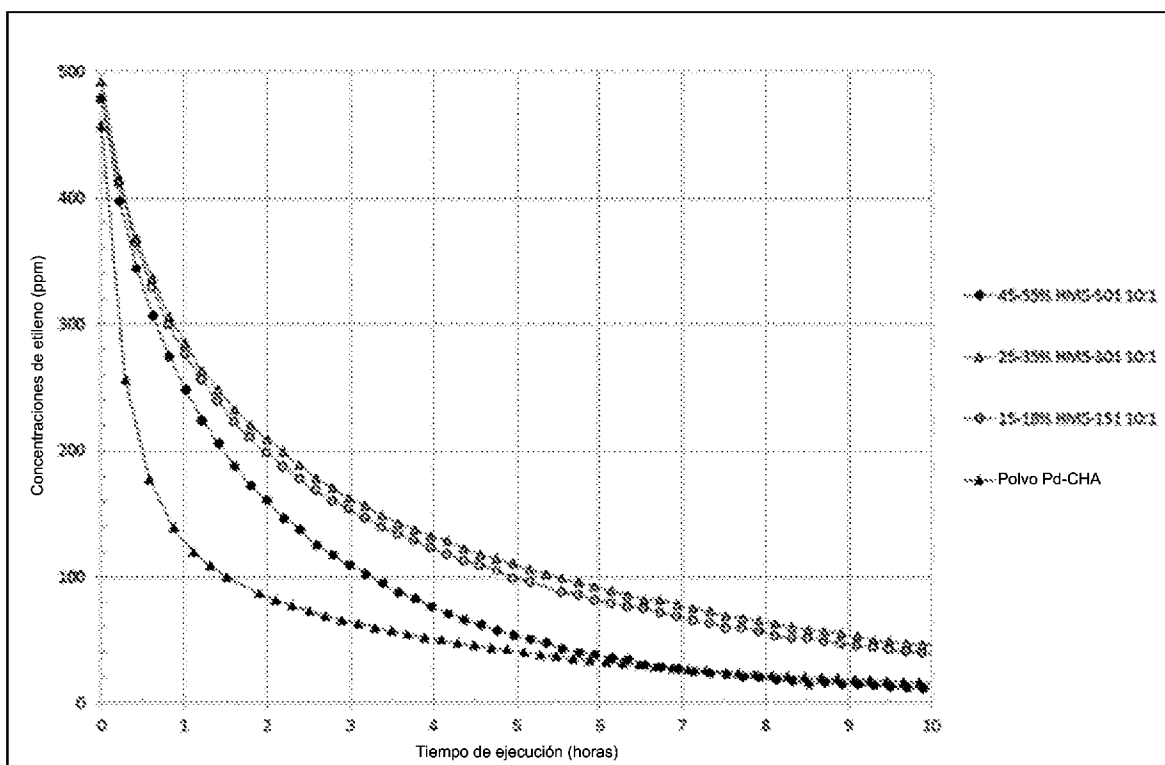


Figura 3

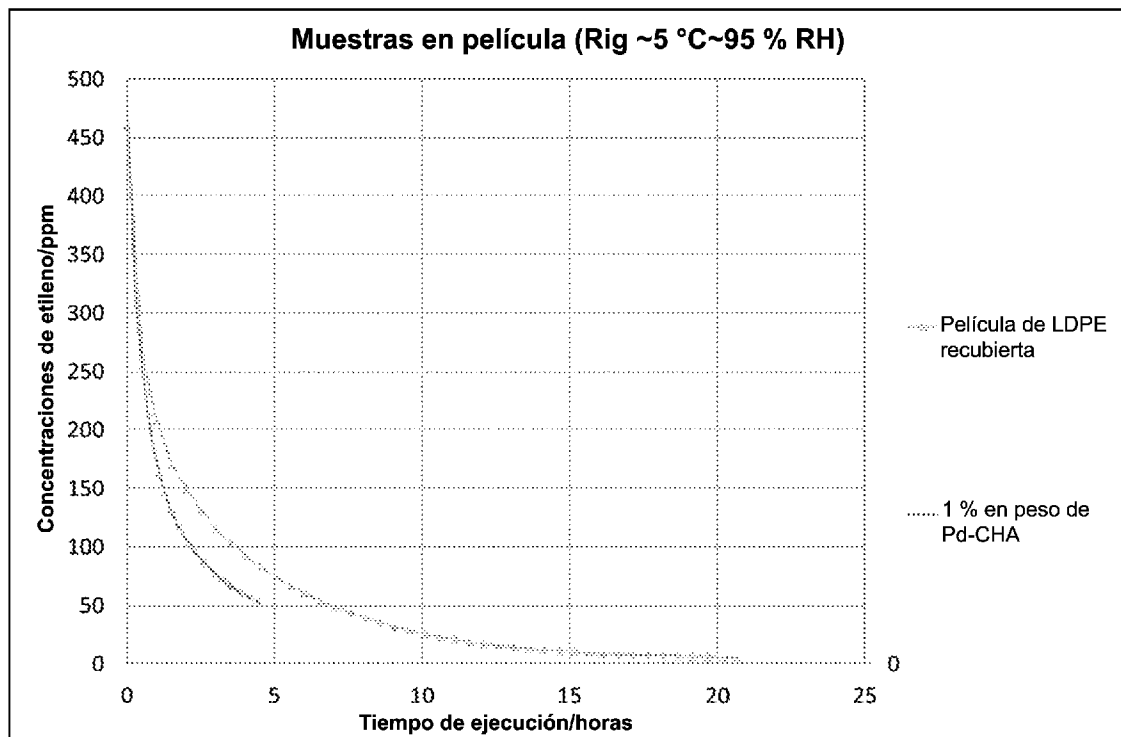


Figura 4

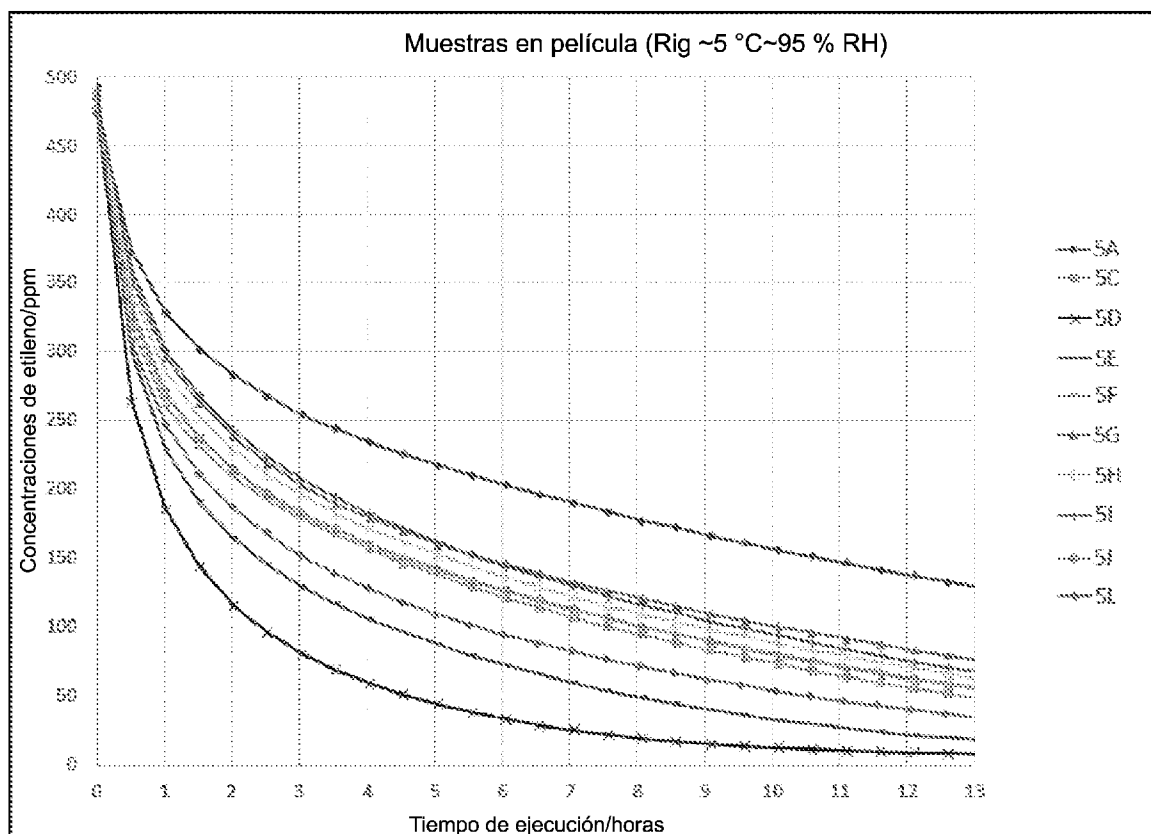


Figura 5A

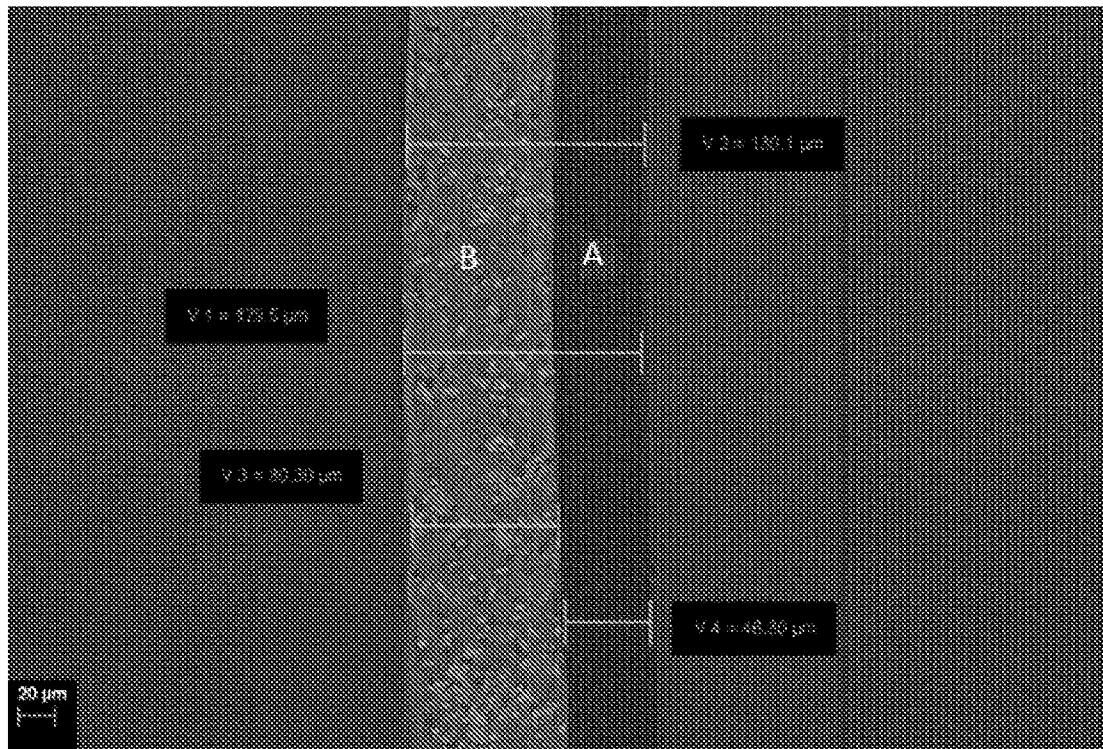


Figura 5B

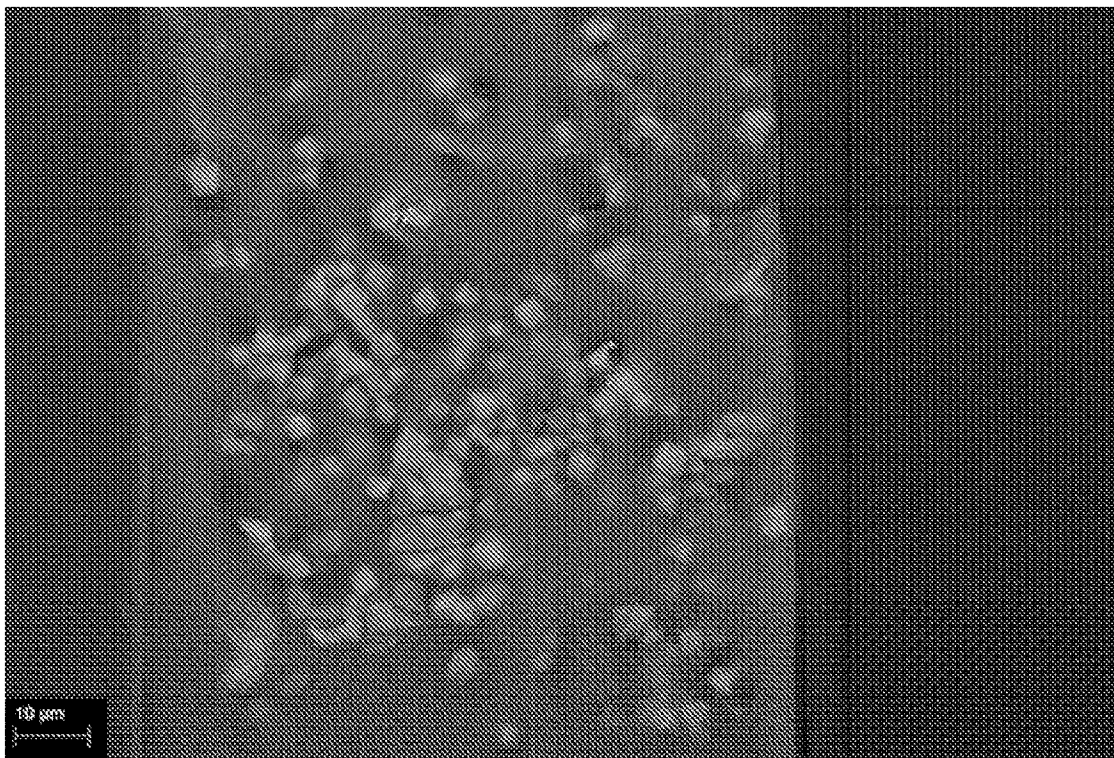


Figura 6

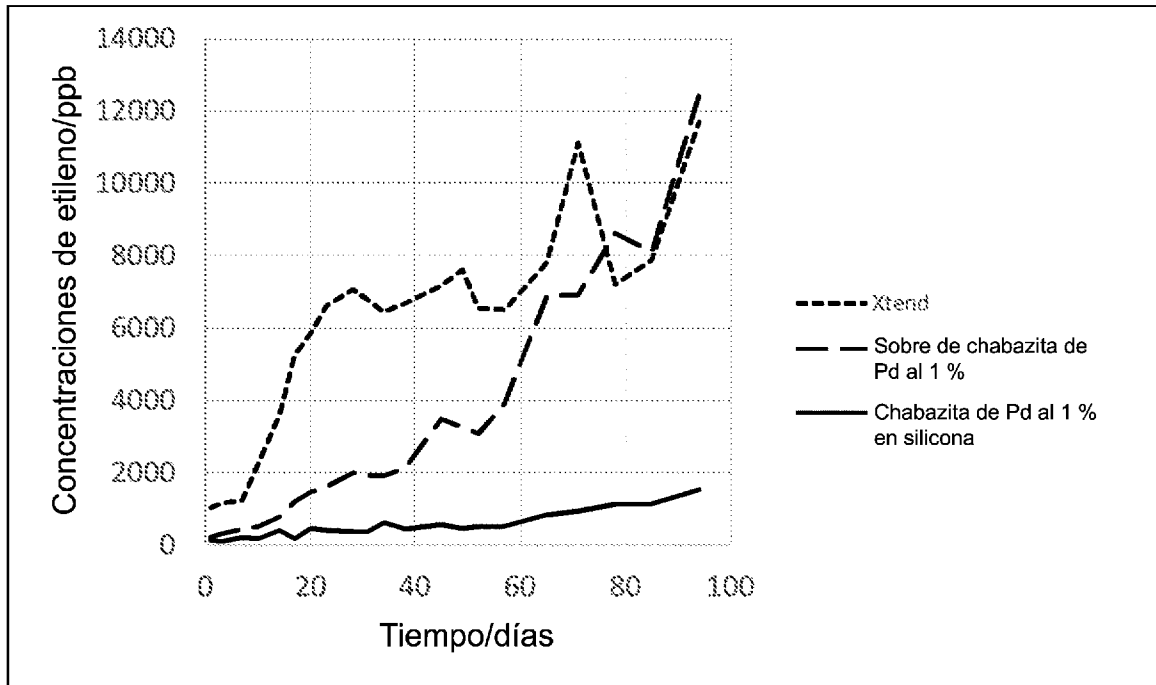


Figura 7

