



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 358 707**

② Número de solicitud: 200902002

⑤ Int. Cl.:

B65D 65/40 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B65D 81/24 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **16.10.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2011**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
13.05.2011

⑦ Solicitante/s: **REPSOL YPF, S.A.**
Paseo de la Castellana, 278
28046 Madrid, ES

⑧ Inventor/es: **Sancho Royo, José;**
Ruiz Herrero, Sagrario;
Martínez Cebrián, Iciar;
Peña García, Begoña y
Mena Martínez, Julia

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Composición polimérica de polipropileno con capacidad absorbadora de oxígeno.**

⑥ Resumen:

Composición polimérica de polipropileno con capacidad absorbadora de oxígeno.

Composición polimérica que comprende un polipropileno, un polímero adhesivo y una composición absorbadora de oxígeno. La invención también se refiere al uso de dicha composición para la fabricación de artículos procesados.

ES 2 358 707 A1

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica de polipropileno con capacidad absorbadora de oxígeno.

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende un polipropileno, un polímero adhesivo y una composición absorbadora de oxígeno y a su uso para la fabricación de artículos procesados por cualquiera de las técnicas habituales de transformación de polímeros que incluyan dicha composición.

Estado de la técnica anterior

10 Los materiales poliméricos representan actualmente una parte muy sustancial en el conjunto de los utilizados en la industria del envasado debido entre otras razones a la flexibilidad en el diseño de formas y tamaños de los envases y a su menor peso en comparación con metales y vidrio.

15 A pesar de las mencionadas ventajas los materiales poliméricos presentan serios inconvenientes cuando los envases fabricados con dichos materiales han de asegurar la conservación de productos sensibles al oxígeno atmosférico, entre los que se incluyen alimentos, durante largos periodos de tiempo debido a la elevada, en general, permeabilidad a gases y más específicamente al oxígeno.

20 Los polímeros termoplásticos de uso más común como las poliolefinas tienen una permeabilidad relativamente elevada al paso de oxígeno lo que los hace inadecuados para fabricar envases que requieran una baja permeabilidad al oxígeno, sin embargo, son los materiales poliméricos de más bajo coste conocidos y por tanto de gran utilidad si pudiesen ser utilizados al menos como material principal o estructural de los citados envases.

25 La industria del envasado ha desarrollado tecnología y materiales poliméricos para mejorar las propiedades barrera de los mismos, como por ejemplo, se han desarrollado polímeros, denominados polímeros barrera, porque muestran una muy reducida permeabilidad al oxígeno, como el etilen-vinil-alcohol (EVOH), el policloruro de vinilideno (PVDC), poliacrilo nitrilo (PAN) o más recientemente polímeros de cristal líquido (LCP).

30 Una solución técnica conocida que aprovecha la facilidad de procesado, economía y adecuadas propiedades mecánicas de materiales poliméricos tales como las poliolefinas con las propiedades barrera requeridas para ser adecuados como envases con reducida permeabilidad al oxígeno consiste en el empleo de materiales multicapa que incluyen a modo de ejemplo capas externas de poliolefina de reducido coste, en particular polipropileno e internas de polímero de reducida permeabilidad o polímeros barrera como los anteriormente mencionados.

35 Estos materiales multicapa contienen al menos una capa de polímero que actúa como barrera física para la transmisión de oxígeno no reaccionando con el mismo y reduciendo la permeabilidad que tendría la pared del recipiente si solamente estuviese constituida por el polímero base estructural utilizado generalmente como capas externas, como puede ser el polipropileno.

40 Pero existen inconvenientes que afectan substancialmente a la puesta en práctica de materiales barrera multicapa en caso de que se utilicen polímeros base no polares como las poliolefinas, ya que debido a la incompatibilidad de estas con los polímeros utilizados como barrera, las capas de ambos no se unen fácilmente, lo que ocasiona un deterioro del material multicapa resultante y de su eficacia debido a delaminación entre capas.

45 Una solución a este problema es la utilización de una capa adicional intermedia a la de ambos materiales: polímero base y polímero barrera conocida como capa adhesivo que sirve de unión entre ambas. Estos complejos multicapa con un mínimo de 5 capas sólo han podido fabricarse por extrusión y los envases fabricados por posterior termoconformado. Así, han aparecido en el mercado láminas extruidas con estructuras PP-adhesivo-EVOH-adhesivo-PP que pueden termoconformarse posteriormente para obtener los envases. Sería sin embargo deseable disponer de estructuras que no requieran capas de adhesivo intermedias por simplificación y economía en el procesado.

50 A pesar de reducir significativamente la permeabilidad al oxígeno con la solución aportada de los materiales multicapa incluyendo una capa barrera, existen aplicaciones donde es necesario incrementar todavía más la restricción de entrada de oxígeno y asegurar un muy bajo contenido de oxígeno en el interior de recipientes construidos con este tipo de materiales durante largos periodos de tiempo. Para este propósito se han desarrollado una serie de aditivos conocidos como aditivos o composiciones secuestrantes, captadores, absorbadores o eliminadores de oxígeno, expresiones equivalentes en el contexto de esta descripción, que mediante una reacción química de oxidación de al menos alguno de sus componentes son capaces de eliminar irreversiblemente el oxígeno.

55 Estos aditivos o composiciones absorbadoras de oxígeno, en general, están compuestos por una mezcla de diferentes componentes y pueden estar diluidos o dispersos en una matriz polimérica por conveniencia para su incorporación a los materiales constitutivos de la pared de envases adecuados para preservar el contenido de sustancias sensibles al oxígeno durante largos periodos de tiempo.

60 Los aditivos o composiciones absorbadoras de oxígeno pueden clasificarse como orgánicas cuando están basadas preferentemente en componentes poliméricos e inorgánicas cuando los componentes responsables de eliminar oxígeno son compuestos inorgánicos.

ES 2 358 707 A1

En la solicitud de patente española ES2214538 se describen composiciones eliminadoras de oxígeno de tipo inorgánico susceptibles de poder ser utilizadas incorporándolas como mezcla en las capas de un material termoplástico en especial una poliolefina, como polipropileno o bien en forma de capa individual como barrera activa en materiales multicapa y están constituidas por un componente electrolítico como el cloruro de sodio y un componente acidificante. Estas composiciones se activan con la humedad.

Las composiciones absorbedoras de oxígeno basadas en componentes poliméricos orgánicos tienen en general como componente esencial un polímero capaz de reaccionar irreversiblemente con oxígeno en condiciones adecuadas en presencia en general de un sistema catalítico que activa el proceso. Este tipo de composiciones se han desarrollado más preferentemente para materiales multicapa basados en Polietilentereftalato (PET).

Así, en las patentes US 5,021,515, US 5,639,815 y adicionalmente en EP 520257 se describen combinaciones conteniendo un sistema de barrera pasiva y activa simultáneamente constituida por materiales tricapa tipo PET/PET/mezcla PET-Poliamida/PET habiéndose encontrado que cuando la poliamida contiene un grupo meta-xileno como es el caso del producto comercial conocido MXD-6 fabricado por Mitsubishi y en la mezcla se añade un compuesto de metal de transición, como por ejemplo de cobalto, la propia capa barrera pasiva que ejerce la poliamida, debida a la relativamente reducida permeabilidad de las poliamidas actúa también en combinación con este sistema como barrera activa eliminadora de oxígeno.

Dentro de los materiales conteniendo polímeros absorbedores de oxígeno pueden citarse los descritos en la solicitud de patente EP1066337, donde las composiciones de material polimérico consisten en copolímeros etileno-metilacrilato modificados conteniendo grupos ciclohexeno en la cadena lateral, mientras que en la solicitud de patente EP1045801 consisten en copoliamidas conteniendo grupos oligoméricos conteniendo dobles enlaces como por ejemplo butadieno.

Son posibles varios tipos y combinaciones de materiales poliméricos conteniendo grupos insaturados que actúan como absorbedores de oxígeno y también mezclas de materiales poliméricos con los citados polímeros conteniendo grupos insaturados como se muestra en los documentos WO 2006/096885 donde se describen poliésteres conteniendo grupos laterales insaturados o en EP2017308 en donde la resina absorbidora de oxígeno está constituida por un polímero insaturado, obtenido a partir de una olefina cíclica por el procedimiento de metátesis de apertura de anillo, que puede incorporarse opcionalmente en forma de mezcla con un polímero barrera como el EVOH.

Otros sistemas descritos de resinas absorbedoras de oxígeno, están basados en composiciones poliméricas constituidas por una mezcla de un polímero barrera y un termoplástico que no contiene grupos polares, como es el caso de un copolímero bloque de estireno e isopreno como los descritos en las solicitudes de patentes EP1033080 y EP1314761.

Sin embargo los recipientes basados en PET como material estructural no permiten envasado de alimentos en caliente por el efecto de distorsión por temperatura ni por supuesto que deban ser sometidos a esterilización por temperatura en autoclave, como es el caso de conserva de alimentos o cualquier tratamiento a temperaturas elevadas donde este tipo de material resulta totalmente inadecuado por las razones expuestas anteriormente. En este último caso además es particularmente perjudicial la elevada permeabilidad del PET al vapor de agua que afecta fuertemente a la eficacia del EVOH en este tipo de materiales multicapa.

Sería deseable disponer de materiales compuestos ó composiciones poliméricas basadas en polipropileno, material polimérico de reducido coste, baja permeabilidad al vapor de agua y adecuada estabilidad térmica en procesos de esterilización, fácilmente procesable por las técnicas habituales de transformación de polímeros, pero con una capacidad barrera al oxígeno incrementada.

Descripción de la invención

La composición polimérica de la presente invención, conteniendo polipropileno como material polimérico base, superaría las deficiencias anteriormente expuestas, asociadas a los materiales basados en PET, en especial cuando este último se emplea en la fabricación de recipientes que han de ser sometidos a procesos de esterilización.

Adicionalmente, la presencia simultánea en la composición polimérica de la invención por una parte de componentes que modifican las propiedades del polipropileno para mostrar una adecuada adherencia a materiales utilizados como barrera al oxígeno, también denominados barrera y por otra de composiciones absorbedoras de oxígeno para incrementar adicionalmente la capacidad barrera al oxígeno resultante de materiales basados en dicha composición permite la fabricación de materiales complejos multicapa anteriormente mencionados como solución al problema de alargar de manera incrementada el tiempo de vida de sustancias sensibles al oxígeno mediante su empleo.

La presente invención proporciona una composición polimérica conteniendo polipropileno y una composición absorbidora de oxígeno (CAO), apta para ser coextruida o coinyectada directamente sin capas de adhesivo intermedias con capas de polímero barrera al oxígeno tales como EVOH, PVDC (policloruro de vinilideno) o poliamidas.

Adicionalmente la composición polimérica conteniendo polipropileno y composición absorbidora de la invención, cuando se procesa como una capa adyacente a otra que contiene un polímero con propiedades barrera sin necesidad de capas intermedias, actúa como material estructural además de capa absorbidora de oxígeno.

ES 2 358 707 A1

Así, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición polimérica (a partir de ahora composición de la invención), que comprende:

- (a) un polipropileno (PP),
- (b) un polímero adhesivo (PA),
- (c) una composición absorbadora del oxígeno (CAO).

El polipropileno (PP) de la invención puede ser un homopolímero o un copolímero de propileno y etileno, buteno u otras alfa olefinas como hexeno u octeno, aunque el comonómero preferido es etileno en una proporción que presente hasta alrededor de un 5% en peso, pudiendo contener aditivos tales como clarificantes bien conocidos en el Estado de la Técnica. Adicionalmente, puede también utilizarse un copolímero heterofásico o un copolímero bloque de propileno. Copolímeros heterofásicos adecuados son aquellos que contienen una fase de baja rigidez constituida por un copolímero de propileno y etileno ó 1-buteno dispersa en una matriz de polímero de propileno de elevada rigidez. La matriz de polipropileno de alta rigidez contiene desde 0 hasta aproximadamente 5% en peso de olefinas que no son propileno mientras que la fase de baja rigidez está compuesta por copolímero de propileno conteniendo desde un 5% hasta un 35% en peso de comonómero que no es propileno. El polipropileno homopolímero o copolímeros de propileno anteriormente mencionados y adecuados según la invención, pueden obtenerse empleando catalizadores conocidos como Ziegler-Natta o bien utilizando sistemas catalíticos basados en compuestos metaloceno.

Se entiende por polímero adhesivo (PA), según la presente invención, todo producto o composición polimérica que mezclado con el polipropileno facilite la unión entre una capa fabricada con la composición de la invención y capas adyacentes de materiales preferiblemente utilizados como materiales barrera al oxígeno seleccionado entre los ya conocidos y ampliamente utilizados en otras aplicaciones y que por su naturaleza y dosificación cumplan con la legislación europea de contacto alimentario.

Como ejemplo no limitativo de polímeros adhesivos (PA) adecuados según la invención podrían citarse:

- Polímeros de Polietileno ó Polipropileno conteniendo grupos polares de injerto ó mezclas de ambos.
- Copolímeros de etileno y ácido acrílico o metacrílico.
- Copolímeros de etileno y acrilatos o acetatos.
- Derivados del metacrilato de glicidilo.

En una realización preferida, el polímero adhesivo de la composición de la presente invención es un polipropileno de injerto con anhídrido maleico.

En otra realización preferida, el polímero adhesivo de la composición de la presente invención es un polipropileno de injerto con ácido acrílico.

En una realización preferida, el polímero adhesivo de la composición de la presente invención es un copolímero estireno-etilenobutileno-estireno de injerto con anhídrido maleico.

Algunos ejemplos de polipropilenos comercialmente conocidos que contienen ácido acrílico o anhídrido maleico injertado son Polybond® de Chemtura, Admer® de Mitsui Chemicals ó Bynel 5000 de DuPont, entre otros.

El contenido en grupos polares en el material polimérico adhesivo representa en general menos del 15% en peso encontrándose suficiente contenidos menores del 7% en peso en caso de polímeros conteniendo ácido acrílico y menores al 5% en peso de anhídrido maleico y más especialmente en este último caso menores del 3% en peso, siendo estas relaciones en peso relativas al peso total del polímero adhesivo (PA).

La mezcla polimérica polipropileno/polímero adhesivo puede contener entre 1% y 25% en peso de polímero adhesivo (PA).

En una realización preferida, el polímero adhesivo de la composición de la invención representa entre el 1 y el 20% en peso del total de la composición.

En una realización preferida, la composición absorbadora de oxígeno (CAO) de la composición de la presente invención es de tipo orgánico. Esta composición comprende un polímero oxidable (PO), puro o diluido en una matriz polimérica. En una realización más preferida, dicha composición absorbadora de oxígeno (CAO) contiene al menos un polímero oxidable (PO), un catalizador y opcionalmente un fotoiniciador.

ES 2 358 707 A1

Como ejemplo no limitativo de polímeros oxidables (PO) adecuados según la invención podrían citarse:

- Copoliésteres ó copoliamidas conteniendo segmentos oligoméricos derivados de butadieno que incorporan enlaces insaturados olefínicos libres en la cadena principal del copolímero.
- Copoliésteres conteniendo comonomeros que incorporan enlaces insaturados olefínicos libres en rama lateral del copolímero.
- Copolímeros de etileno conteniendo comonomeros que incorporan enlaces insaturados olefínicos libres en rama lateral del copolímero.
- Polímeros derivados de diolefinas cíclicas.

En otra realización preferida, dicho polímero oxidable (PO) incluye un copolímero de un monómero aromático vinílico y un dieno.

En otra realización preferida dicho polímero oxidable (PO) incluye un copolímero de etileno propileno y un dieno, conocidos como copolímeros EPDM (“Ethylene Propylene Diene Monomer”).

En otra realización preferida dicho polímero oxidable (PO) incluye un copolímero de etileno-olefina cíclica como los copolímeros etilen norborneno.

Aún más preferiblemente la composición absorbadora de oxígeno (CAO) de tipo orgánico contiene un catalizador donde dicho catalizador es un derivado de metal de transición que se selecciona entre una sal u óxido de cobalto, hierro, níquel y manganeso. Más preferiblemente el derivado de metal es una sal o un óxido de cobalto o de hierro.

Preferiblemente, dicha sal u óxido de metal de transición está presente en una proporción de entre 1 y 6000 ppm referida a contenido de metal de transición. Más preferiblemente dicha sal de metal de transición está presente en una proporción de entre 5 y 2000 ppm en términos de contenido en metal de transición respecto de la composición polimérica de la invención.

El polímero oxidable (PO) componente de la composición absorbadora de oxígeno (CAO) puede, a su vez, utilizarse puro o diluido en una matriz polimérica previamente antes de la mezcla con el resto de componentes, donde dicha matriz polimérica se puede seleccionar de entre el grupo que comprende Polipropileno (PP), Polietileno (LDPE, HDPE), Polietilentereftalato (PET), Etilenvinilacetato (EVA), Etilenbutilacrilato (EBA) etilen ácido acrílico o cualquiera de sus combinaciones.

Además, la proporción de la composición absorbadora de oxígeno (CAO) respecto de los componentes (a) y (b) y la constitución de la misma se seleccionará teniendo en cuenta los siguientes factores:

- (1) La cantidad de oxígeno y la velocidad de absorción de oxígeno que se desea sea ejercida por el material constituido por la citada composición absorbadora de oxígeno (CAO).
- (2) El modo de activar el sistema o la manera de acelerar el proceso de absorber oxígeno una vez que se ha fabricado el material.

Como polímeros oxidables (PO) absorbadores de oxígeno adecuados en el marco de esta invención, son preferiblemente seleccionados aquellos que cuando se utilizan puros o diluidos en una matriz polimérica sean compatibles con la mezcla polipropileno/polímero adhesivo.

Mediante el efecto del catalizador se facilita la reacción de oxidación del polímero oxidable (PO) de la composición absorbadora de oxígeno (CAO) y por tanto la eliminación de oxígeno. Los catalizadores preferidos son las sales de cobalto derivadas de ácidos orgánicos, tales como esteárico, octenil succínico, etilhexanoico y oleico entre otros.

De acuerdo con la presente invención, el fotoiniciador se emplea para activar o facilitar la reacción del oxígeno con el polímero oxidable (PO) y el catalizador de la composición absorbadora de oxígeno (CAO), en particular para aumentar la velocidad inicial reduciendo según los casos el tiempo de iniciación o inducción cuando la composición de la invención es sometida a radiación. El tiempo de inducción se refiere al periodo requerido dependiendo del tipo de composición absorbadora de oxígeno para alcanzar completamente todo su potencial como eliminadora de oxígeno a la velocidad requerida.

Ejemplos adecuados de fotoiniciadores incluyen, sin estar limitados a los siguientes: benzofenona, acenaftenoquinona, dietoxiacetofenona, o-metoxibenzofenona y 2-Hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona. Estos fotoiniciadores activan el proceso de reacción con oxígeno en el sistema polímero absorbador/sal de metal de transición, cuando se someten a una radiación visible o ultravioleta preferiblemente a una longitud de onda de entre alrededor de 200 nm y 700 nm y más preferiblemente a una longitud de onda de entre 200 nm y 400 nm.

ES 2 358 707 A1

En caso de que opcionalmente se emplee un fotoiniciador para acelerar la absorción de oxígeno, la cantidad de fotoiniciador presente adecuado es mayor del 0,01% en peso y preferiblemente mayor de 0,1% en peso y menor de 6% en peso respecto del peso total de la composición de la invención.

5 La capacidad de absorber o de eliminar oxígeno de una composición polimérica puede medirse de diversos modos. Un método puede ser el de analizar el contenido decreciente de oxígeno de muestras tomadas a lo largo del tiempo del espacio vacante de un recipiente perfectamente hermético, en donde se ha incorporado una cantidad conocida de esa composición previamente procesada, opcionalmente en forma de film o plancha. La medida puede realizarse con equipos tales como el Optics Foxy Oxygen Sensor System comercializado por Ocean Optics, de acuerdo con la norma
10 ASTM F 2714-08.

Composiciones poliméricas absorbedoras de oxígeno (CAO) utilizadas usualmente en esta invención son aquellas que muestran una velocidad de absorción de oxígeno mayores de 0,01 cc/g.día más preferiblemente mayores de 0,05 cc/g.día o más.

15 Según una realización de la invención cuando se utiliza un polímero oxidable como parte de la composición absorbidora de oxígeno (CAO) de la invención este bien sea puro o diluido a su vez en una matriz polimérica la mezcla con el resto de componentes de la composición polimérica de la invención: polipropileno (PP) y polímero adhesivo (PA) y opcionalmente catalizador y fotoiniciador, se realiza mediante un proceso de extrusión de todos los componentes alimentados en forma solida, de tal manera que la mezcla se realice en el fundido durante el proceso de extrusión.
20

Según otra realización más preferida, se prepara una mezcla de los componentes de la composición de la invención bien sea en una sola etapa o en varias etapas mediante técnicas conocidas que proporcionen una dispersión óptima de los mismos en estado fundido garantizando la mayor homogeneización posible.
25

Dichas técnicas de mezcla incluyen el amasado en estado fundido mediante equipos conocidos tales como los que están provistos de extrusores de dos tornillos (corotantes o no) aunque no se limita solamente a esta ultima posibilidad. Ejemplos de equipos conocidos comercialmente son los amasadores en continuo como CIM de Japan Steel Works, FCM de Farrell Corp. Entre otras posibilidades pueden citarse también equipos de extrusión de doble husillo como los de ZSK de Coperion Werner Pfleiderer y TEX de Japan Steel. Por otra parte puede ser preferible equipos que posean un extrusor de husillo único en serie o a continuación de un equipo de mezcla intensiva o amasado y que realice la operación de extrusión peletizado. Es preferible realizar la operación de amasado o mezcla de los componentes a la menor temperatura posible para evitar degradación de los componentes poliméricos y proteger los ingredientes en la tolva de alimentación con atmósfera inerte.
30
35

Existen diferentes modos alternativos de preparar la composición de la invención a partir de sus componentes cuando la composición absorbidora de oxígeno (CAO) es de tipo orgánico, caracterizados porque se efectúan mezclas previas de dos o tres componentes por separado y posteriormente se realiza la mezcla con el resto de componentes.
40

Según otro modo de realización de la invención la composición de la invención se prepara efectuando primero una mezcla previa de dos componentes: (PP) y (PA) y posteriormente el producto resultante se mezcla con tres componentes: una composición absorbidora de oxígenos (CAO) que no contiene catalizador ni fotoiniciador, un catalizador y un fotoiniciador.
45

Según otro modo de realización de la invención la composición de la invención se prepara efectuando primero una mezcla previa de dos componentes: (PP) y (PA) y posteriormente el producto resultante se mezcla con dos componentes: una composición absorbidora de oxígeno (CAO) que contiene catalizador y un fotoiniciador.
50

Según otro modo de realización de la invención la composición de la invención se prepara efectuando primero una mezcla previa de tres componentes: (PP), (PA) y una composición absorbidora de oxígeno (CAO) que no contiene catalizador ni fotoiniciador y posteriormente el producto resultante de esta mezcla previa de componentes se mezcla con catalizador y fotoiniciador.
55

Según otro modo de realización de la invención la composición de la invención se prepara efectuando primero una mezcla previa de tres componentes: (PP), (PA) y composición absorbidora de oxígeno (CAO) que a su vez contiene fotoiniciador y posteriormente esta mezcla previa de componentes se mezcla con catalizador.
60

En cualquiera de los casos el catalizador conteniendo metal de transición y el fotoiniciador pueden añadirse puros o en forma de un concentrado previamente preparado en una matriz polimérica compatible con el resto de componentes.

En otra realización preferida de la composición de la invención, la composición absorbidora del oxígeno (CAO) es de tipo inorgánico y contiene al menos hierro.

65 De acuerdo a otra realización, dicha composición absorbidora de oxígeno (CAO) de tipo inorgánico comprende al menos un derivado del ácido ascórbico ó un sulfito alcalino ó una mezcla de ambos.

ES 2 358 707 A1

Cuando se utiliza una composición absorbadora de la invención de tipo inorgánico la mezcla de los componentes puede efectuarse según diferentes realizaciones y utilizando diferentes modos de mezcla sin limitación de modo similar a los descritos para el caso de composiciones absorbadoras de tipo orgánico.

5 En el caso de utilizar como composición absorbadora de oxígeno (CAO) de la invención una composición de tipo inorgánico conteniendo al menos hierro, una realización preferida para efectuar la mezcla de componentes de esta composición absorbadora de oxígeno (CAO) consiste en preparar una mezcla previa de los componentes inorgánicos conteniendo al menos hierro a partir de los ingredientes en estado sólido y posteriormente preparar un concentrado de esta mezcla en una resina poliolefínica como Polietileno o polipropileno u otras resinas poliméricas compatibles con la mezcla polipropileno (PP) y polímero adhesivo (PA) por métodos conocidos de mezcla mediante extrusión simple o extrusión mediante equipos provistos de doble husillo u otros comercialmente conocidos que garanticen una mezcla homogénea. El concentrado conteniendo hierro incorporado y disperso en la resina polimérica mencionada debe almacenarse en recipientes en ausencia de oxígeno.

15 Según una realización preferida de la invención, cuando la composición absorbadora de oxígeno (CAO) es de tipo inorgánico conteniendo al menos hierro la composición de la invención se obtiene mezclando el concentrado previamente descrito o composición absorbadora de oxígeno (CAO) con una mezcla previa de polipropileno (PP) y polímero adhesivo (PA) efectuándose la citada mezcla en estado fundido durante el proceso de extrusión.

20 Cuando se utiliza una composición absorbadora de oxígeno (CAO) que comprende al menos un derivado del ácido ascórbico ó un sulfito alcalino ó una mezcla de ambos, el método de obtención de la composición de la invención es similar al anteriormente mencionado en que se utilizan composiciones absorbadoras de oxígeno (CAO) conteniendo hierro.

25 En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que comprende colorantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, clarificantes modificadores de impacto, desodorantes, adsorbentes y antioxidantes.

En una realización más preferida, el aditivo es un antioxidante.

30 Para evitar que la composición polimérica se oxide o degrade prematuramente en el proceso de mezcla o durante almacenamiento es recomendable la adición de antioxidantes.

35 Se entiende como antioxidante en este contexto un producto que inhibe la degradación oxidativa de polímeros y procesos tales como reticulación. Es práctica común en la industria de fabricación y procesado de polímeros añadir antioxidantes para evitar degradación en el procesado y aumentar la estabilidad al almacenamiento. Tales aditivos prolongan normalmente el tiempo de inducción de la reacción de oxidación de la composición absorbadora de oxígeno (CAO) en ausencia del proceso de activación (irradiación en caso de que la CAO incluya polímeros oxidables, humedad y temperatura en caso de que la CAO contenga hierro u otros materiales inorgánicos oxidables).

40 Ejemplos de antioxidantes incluyen 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol (BHT); 2,6-di(t-butil)-p-cresol; tiodietilenbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]; trifenil fosfito; 2,2'-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octil fosfito; tris-(nonilfenil)fosfito; 2,2'-metilen-bis(6-t-butil-p-cresol); vitamina E, entre otros.

45 La proporción de antioxidante que puede añadirse y estar presente de forma ventajosa en la composición de la invención viene determinada por la naturaleza y proporción de los componentes de dicha composición, el uso, las condiciones y tiempo de almacenamiento antes de su uso. Típicamente el contenido en antioxidante esta en el rango entre 0,01% en peso a 0,5% en peso, siendo menor del 1% en peso.

50 El antioxidante puede incorporarse a cualquiera de los componentes presentes en la composición de la invención de antemano y en el proceso de mezcla de cualquiera de ellos entre sí.

En otra realización el aditivo es un desodorante o adsorbente.

55 Los aditivos desodorantes o adsorbentes se utilizan opcionalmente para reducir el olor que pueda generarse como consecuencia de subproductos de bajo peso molecular que se generan en el proceso de absorción de oxígeno cuando la composición de la invención se usa como capa constituyente de materiales multicapa con capacidad de absorción o eliminación de oxígeno.

60 Ejemplos de desodorantes útiles en el contexto de la invención incluyen compuestos de cinc (tales como óxidos o sulfatos de cinc), sílica, compuestos de aluminio como sulfato, silicatos de cinc o de aluminio y mezclas de ambos y silicatos como bentonitas y zeolitas.

65 Cuando la composición de la invención contiene aditivos, éstos son preferiblemente incorporados en el polipropileno (PP). Es bien conocido en la práctica, la incorporación al polipropileno de aditivos antioxidantes, nucleantes, y clarificantes en el proceso de extrusión y peletizado y, del mismo modo, en casos más particulares la adición de cargas, colorantes o modificadores de impacto.

ES 2 358 707 A1

Según otra realización preferida parte de los aditivos como es el caso de los antioxidantes, nucleantes y clarificantes se incorporan en el polipropileno (PP) y el resto de los mencionados que se utilicen opcionalmente, tales como los desodorantes, cargas y colorantes se incorporan en el proceso de obtención de la mezcla polipropileno (PP) y polímero adhesivo (PA) dentro de una de las realizaciones de la invención.

5 No existe sin embargo limitación particular en el orden y modo de incorporar los aditivos a la composición de la invención pudiendo añadirse en cualquiera de las operaciones de mezclado descritas en las diferentes realizaciones antes mencionadas en ausencia de aditivos.

10 La composición de la invención puede finalmente moldearse en forma de artículos procesados tales como film, plancha, tubo y objetos diversos, como recipientes, en función de su uso más conveniente y puede procesarse por extrusión moldeo, extrusión, soplado ó inyección.

15 La utilidad de la composición de la invención reside en la posibilidad de ser procesada por cualquiera de las técnicas habituales de transformación de polímeros, como capa adyacente a otra capa de polímero barrera al oxígeno sin necesidad de capas de adhesivo intermedias, es decir, en estructuras multicapa, que contienen la composición de la invención y que comprenden al menos dos capas, siendo al menos una ellas, un polímero barrera y la otra la composición de la invención, estando estas estructuras destinadas a la fabricación de artículos que precisen mostrar baja permeabilidad al oxígeno, de acuerdo con las prestaciones exigidas en su aplicación ó uso específico.

20 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición de la invención para la fabricación de film, plancha, tubo o recipiente.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30 Ejemplos

El ejemplo a continuación muestra que la composición puede moldearse como capa adyacente a otra de un polímero barrera como EVOH sin necesidad de capas de adhesivo intermedias.

35

Ejemplo 1

40 Se preparó una mezcla del homopolímero de IF 3,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg) PP040 N1E de Repsol con el polímero adhesivo Polybond 3200 (PP-g-MA) que tiene un grado de funcionalización con anhídrido maleico del 1% en peso y adicionalmente una composición absorbadora de oxígeno conteniendo hierro, ShelfplusO2 de Ciba, manteniendo la alimentación de los componentes en atmósfera de nitrógeno mediante mezcla en fundido a 210-230°C en una extrusora de doble husillo ZSK 25.

45 La composición polimérica así obtenida conteniendo 0,05% en peso de anhídrido maleico y 2% de hierro se alimentó a una máquina extrusora Collin CR 400 donde se extruyó una lámina de espesor 1 mm con estructura bicapa. Para una de las capas de la lámina, el material empleado fue el copolímero etilen-vinil-alcohol Eval F de EVAL/KURARAY (32% molar C2). El espesor de esta capa fue de 0,2 mm. El espesor de la otra capa de composición polimérica conteniendo polipropileno modificado fue de 0,8 mm.

50

Sometidas las láminas a un ensayo de deformación y corrugado se observó que no presentaban delaminación.

55 Ejemplo 2

Se preparó una composición idéntica a la del ejemplo 1 y la resina obtenida se traspasó a una unidad de moldeo por compresión y se procesó en forma de lámina de 100 micras a una temperatura de 220°C. Esta lámina se cortó para obtener una muestra pesada de 4,5 g que se introdujo en una botella con volumen interno de 500 ml. Se introdujo 5 ml de agua para controlar la humedad y la botella se cerró herméticamente y se equilibró a una temperatura de 23°C. Se midió la concentración inicial de oxígeno en el espacio de cabeza del recipiente con un analizador Neo Fox de Ocean Optics y que originariamente corresponde a una proporción en volumen oxígeno: nitrógeno de 21:79. La cantidad de oxígeno absorbido por la composición a una humedad relativa del 100% y 23°C se obtuvo a partir de la disminución de la concentración de oxígeno medida al cabo de 7 días resultando ser 9 cc de oxígeno.

65

ES 2 358 707 A1

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una composición idéntica a la del ejemplo 1 salvo que no se añadió composición absorbidora de oxígeno y la resina obtenida se traspasó a una unidad de moldeo por compresión y se procesó en forma de lámina de 100 micras a una temperatura de 220°C. Esta lámina se cortó para obtener una muestra pesada de 4,5 g. La cantidad de oxígeno absorbido por la composición a una humedad relativa del 100% y 23°C se obtuvo a partir de la disminución de la concentración de oxígeno medida al cabo de 7 días del mismo modo que se describe en el Ejemplo 2 resultando ser no apreciable por el equipo de medida utilizado.

Es posible poner en práctica otras realizaciones que puedan ser deducidas fácilmente a partir de las enseñanzas descritas anteriormente por cualquier experto en el estado de la técnica. Tales realizaciones están dentro del ámbito del objeto de la invención cuyo alcance se define tal como se expresa en las siguientes reivindicaciones.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende:

- a. un polipropileno,
- b. un polímero adhesivo,
- c. una composición absorbedora de oxígeno.

2. Composición según la reivindicación 1, donde la composición absorbedora de oxígeno es de tipo orgánico o inorgánico.

3. Composición según la reivindicación 2, donde la composición absorbedora de oxígeno incluye un polímero orgánico oxidable, puro o diluido en una matriz polimérica, que se selecciona entre el grupo que comprende: copoliésteres ó copoliamidas conteniendo segmentos oligoméricos derivados de butadieno que incorporan enlaces insaturados olefínicos libres en la cadena principal del copolímero; copoliésteres conteniendo comonomeros que incorporan enlaces insaturados olefínicos libres en rama lateral del copolímero; copolímeros de etileno conteniendo comonomeros que incorporan enlaces insaturados olefínicos libres en rama lateral del copolímero; polímeros derivados de diolefinas cíclicas; copolímeros de un monómero aromático vinílico y un dieno; copolímeros etileno-olefina cíclica ó copolímeros EPDM.

4. Composición según la reivindicación 3, donde la composición absorbedora de oxígeno además incluye un derivado de metal de transición como catalizador.

5. Composición según la reivindicación 4, donde el metal de transición se selecciona entre una sal u óxido de cobalto, hierro, níquel y manganeso.

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, donde la proporción de la sal u óxido de metal de transición está entre 1 y 6000 ppm referida al contenido en dicho metal de transición.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, donde la matriz polimérica se selecciona de la lista que comprende polipropileno, polietileno, polietilentereftalato, etilvinilacetato, etilbutilacrilato, etilen ácido acrílico o cualquiera de sus combinaciones.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, que además comprende un fotoiniciador.

9. Composición según la reivindicación 8, donde el fotoiniciador se selecciona de la lista que comprende benzofenona, acenaftenoquinona, dietoxiacetofenona, o-metoxibenzofenona y 2-Hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, donde la proporción de fotoiniciador es mayor de 0,01% en peso con respecto a la composición polimérica.

11. Composición según la reivindicación 2, donde la composición absorbedora del oxígeno es de tipo inorgánico y contiene al menos hierro.

12. Composición según la reivindicación 2, donde la composición absorbedora de oxígeno comprende al menos un derivado del ácido ascórbico, un sulfito alcalino ó una mezcla de ambos.

13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el polímero adhesivo se selecciona entre el grupo que comprende:

- polímero de polietileno o polipropileno que contiene grupos polares de injerto o mezclas de ambos,
- copolímeros de etileno y ácido acrílico o ácido metacrílico,
- copolímeros de etileno y acrilatos o acetatos y
- derivados del metacrilato de glicidilo.

14. Composición según la reivindicación 13, donde los grupos polares de injerto son anhídrido maleico o ácido acrílico.

15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, donde el polímero adhesivo es un copolímero estireno-etilenobutileno-estireno de injerto con anhídrido maleico.

ES 2 358 707 A1

16. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, donde los grupos polares de injerto están en una proporción menor del 15% en peso con respecto al polímero adhesivo.

5 17. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde el grupo polar injertado es el anhídrido maleico y está en una proporción menor al 5% en peso del polímero adhesivo.

18. Composición según la reivindicación 14, donde el grupo polar injertado es el ácido acrílico y está en una proporción menor al 7% en peso del polímero adhesivo.

10 19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el polímero adhesivo está entre el 1% y el 20% en peso de la mezcla de polipropileno y polímero adhesivo.

15 20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, que además comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que comprende colorantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, clarificantes, modificadores de impacto, desodorantes, adsorbentes y antioxidantes.

21. Composición según la reivindicación 20, donde el aditivo es un antioxidante o desodorante.

20 22. Composición según la reivindicación 21, donde el antioxidante se selecciona del grupo que comprende 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol (BHT), 2,6-di(t-butil)-p-cresol, tiodietilenbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], trifenilfosfito, tris-(nonilfenil)fosfito, 2,2'-metilen-bis(6-t-butil-p-cresol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil) octil fosfito y vitamina E.

25 23. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, donde la proporción de antioxidante es menor a 1% en peso de la composición polimérica total.

30 24. Composición según la reivindicación 21, donde el desodorante se selecciona del grupo que comprende óxido de cinc, sulfato de cinc, sílice, sulfato de aluminio, silicato de cinc, silicato de aluminio, silicato de cinc y aluminio, bentonitas y zeolitas.

35 25. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, para la fabricación de artículos procesados.

40 26. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, para la fabricación de film, plancha, tubo o recipiente.

45 27. Estructura multicapa que incluya una capa constituida por la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200902002

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.10.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20090074929 A1 (T. KATO et al.) 19.03.2009, página 2, apartados [0017],[0019]-[0021]; página 3, apartado [0028],[0029]; página 4, apartado [0041]; página 5, apartados [0042]-[0044]; página 6, apartado [0057].	1-7,13-20,25-27
X	EP 1033080 A2 (KURARAY) 06.09.2000, página 3, párrafos [0009]-[0023]; página 6, párrafos [0053],[0055]; página 7, párrafos [0064]-[0065]; página 10, párrafos [0097]-[0102]; página 11, párrafo [0112]; página 13, párrafos [0125]- [0129]; página 16, párrafo [0165]; página 17, párrafo [0169]; ejemplo 1.	1-10,13-27
X	JP 2008265881 A (TOYO SEIKAN KAISHA) 06.11.2008, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 01.02.2011]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200879, Nº de acceso: 2008-N62816.	1-5,25-27
A	US 2008/0008848 A1 (S. DICK et al.) 10.01.2008, páginas 1-2,4-5; reivindicaciones 1-21.	1-27
A	JP 2006168003 A (DAINIPPON PRINTING) 29.06.2006, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 01.02.2011]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200648, Nº de acceso: 2006-467473.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
03.02.2011

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B65D65/40 (01.01.2006)

B32B27/18 (01.01.2006)

B32B27/32 (01.01.2006)

B32B7/12 (01.01.2006)

B65D81/24 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B65D, B32B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 11,12	SI
	Reivindicaciones 1-10,13-27	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 11,12	SI
	Reivindicaciones 1-10,13-27	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2009/0074929 A1 (T. KATO et al.)	19.03.2009
D02	EP 1033080 A2 (KURARAY)	06.09.2000
D03	JP 2008265881 A (TOYO SEIKAN KAISHA)	06.11.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a una composición polimérica multicapa que comprende polipropileno, un polímero adhesivo y una composición absorbadora de oxígeno. El polímero adhesivo puede ser polietileno o polipropileno con grupos polares injertados de anhídrido maleico o ácido acrílico, copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico, acrilatos o acetatos, o derivados de metacrilato de glicidilo. La composición absorbadora de oxígeno puede ser orgánica y estar formada por un polímero orgánico oxidable (copoliésteres, copoliámidas, copolímeros de etileno, copolímeros de monómero aromático vinílico y un dieno, etc.) diluido en una matriz polimérica y con un metal de transición como catalizador (sales u óxidos de Co, Fe, Ni, Mn), o puede ser de tipo inorgánico, conteniendo hierro o un derivado de ácido ascórbico o un sulfito alcalino. La composición puede incluir además otros aditivos como antioxidantes, colorantes, desodorantes, etc..

La invención también se refiere al uso de esta composición para fabricar artículos procesados, así como a una estructura multicapa que incluya una capa constituida por dicha composición.

El documento D01 divulga una estructura polimérica multicapa que incluye una capa de polipropileno (A), una capa de polímero termoplástico adhesivo (B) y una capa barrera impermeable a gases (C). El polímero adhesivo está constituido por poliolefinas modificadas con ácido carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, metacrílico, maléico o anhídrido maléico (ver página 2, apartado [0020]). La capa barrera comprende una resina poliamida que además incluye un metal de transición (Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn) de forma que así constituye una capa absorbadora de oxígeno (ver página 2, apartado [0021], página 4, apartado [0041] y página 5, párrafos [0042-[004]]). La composición polimérica puede incluir además antioxidantes, pigmentos, estabilizantes, nucleantes, matificantes, etc. Se pueden fabricar diversos artículos conformados a partir de esta composición (ver página 2, apartados [0017] y [0019], página 6, apartado [0057]).

El documento D02 divulga una composición polimérica absorbadora de oxígeno constituida por una resina termoplástica de tipo copolímero de un monómero vinil aromático y un dieno, una resina barrera al oxígeno de tipo poliamida, copolímero de etileno-alcohol de polivinilo, cloruro de polivinilo o poliácilonitrilo, y una sal de metal de transición (Fe, Co, Ni, Cu, Mn) (ver página 3, apartados [0016]-[0022], página 6, apartados [0052]-[0055]). También se divulga en D02 una estructura multicapa que incluye esta composición absorbadora de oxígeno junto con una resina termoplástica y una capa adhesiva (ver páginas 16-17, apartados [0165]-[0169], ejemplo 1), además de aditivos como antioxidantes, fotoiniciadores o desodorantes entre otros (ver página 7, apartados [0064]-[0065], página 11, apartado [0112], página 13, apartados [0125]-[0128]).

El documento D03 divulga una composición multicapa para fabricar recipientes que comprende una capa de resina termoplástica PP, una capa intermedia absorbadora de oxígeno (poliolefinas que incluyen un compuesto de Fe), una capa adhesiva y una capa barrera (copolímero etileno-alcohol vinílico).

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-10, 13-27 ya son conocidas a la vista de lo divulgado en D01-D03. Por lo tanto, esas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Ninguno de los documentos citados en el Informe de Búsqueda o cualquier combinación relevante de los mismos menciona una composición polimérica que comprenda PP/polímero adhesivo/composición absorbadora de oxígeno donde esta última sea de tipo inorgánico conteniendo Fe o que incluya un derivado de ácido ascórbico o sulfito alcalino tal como se especifica en las reivindicaciones 11 y 12 de la solicitud. Consecuentemente, el objeto de la reivindicaciones 11 y 12 se consideran nuevas, con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.