



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 525**

51 Int. Cl.:
C08K 5/098 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04808770 .4**
96 Fecha de presentación : **09.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1701998**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Composición desoxigenante.**

30 Prioridad: **17.12.2003 EP 03078901**
19.07.2004 EP 04077094

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Stroeks, Alexander, Antonius, Marie;**
Gijsman, Pieter y
Slot, Johan, Josephus, Machiel

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 525 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).

DESCRIPCION

Composición desoxigenante.

La invención se refiere a una composición desoxigenante que comprende un policondensado, un copolímero que comprende segmentos de poli(óxido de propileno) y segmentos poliméricos y un catalizador de la oxidación.

5 Tal composición se conoce desde el documento WO 99/15433. En este documento, una composición desoxigenante se prepara mediante extrusión reactiva de los segmentos poliméricos, en particular un policondensado, y un oligómero de poli(óxido de propileno) funcionalizado. El producto resultante, denominado como copolicondensado, se aplica como tal en películas de una sola capa o de múltiples capas, o se diluye con otro policondensado.

10 Parece que esta composición diluida tiene una eficacia restringida en las propiedades desoxigenantes, haciendo necesario aplicar capas más gruesas para obtener un cierto grado de propiedades de barrera activa para el oxígeno.

Un objetivo de la invención es una composición que comprende un policondensado y un copolímero que comprende segmentos de poli(óxido de propileno) y segmentos poliméricos, que muestra mejores propiedades de barrera activa para el oxígeno que la composición conocida.

15 Esto se logra según la invención por cuanto el copolímero se ha preparado copolimerizando los monómeros correspondientes en presencia de segmentos de poli(óxido de propileno) funcionalizado.

20 Sorprendentemente, parece que el hecho de que los segmentos poliméricos se hayan formado a partir de la copolimerización de los monómeros correspondientes con segmentos de poli(óxido de propileno) funcionalizado, en lugar de haber hecho reaccionar estos segmentos de poli(óxido de propileno) funcionalizado con segmentos poliméricos ya polimerizados, provoca una considerable diferencia en las propiedades desoxigenantes de la composición diluida final.

25 La composición según la invención proporciona propiedades desoxigenantes activas muy ventajosas al policondensado de la composición. Los policondensados, también conocidos como polímeros de condensación, entre los cuales están los poliésteres y en particular poliamidas, forman una cierta barrera para el oxígeno, y por esto y otras razones se aplican como películas, envoltorios, botellas, vasijas u otros recipientes para alimentación y alimentos y bebidas. Protegen los bienes envasados del contacto directo con el medio ambiente, incluyendo el oxígeno en el aire ambiente. Puesto que las capas de estos polímeros no son completamente impermeables al oxígeno, se conoce el mezclamiento de un compuesto en el polímero que sea capaz de desoxigenar, permeándolo en la capa del polímero mediante una reacción química que une el oxígeno.

30 Tales compuestos se conocen como desoxigenantes activos. Entre estos, se ha dado a conocer que los poli(óxidos de alquileo) y polidienos son ejemplos de desoxigenantes activos. También se sabe cómo aplicar desoxigenantes que sean reactivos con el policondensado, y hacer que el desoxigenante reaccione con el policondensado durante el mezclamiento, por ejemplo mediante extrusión reactiva.

35 Los ejemplos de policondensados que se pueden aplicar con resultados favorables en la composición según la invención son poliésteres y poliamidas. Los ejemplos de poliésteres adecuados son poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(naftoato de etileno) (PEN), poli(naftoato de butileno) (PBN). Los ejemplos de poliamidas (PA) adecuadas son poliamidas alifáticas, que eventualmente pueden ser poliamidas ramificadas, tales como PA6, PA4,6, PA6,6, PA11, PA12, poliamidas semiaromáticas como MXD6, PA6,I/6,T, PA6,6/6,T, poliamidas completamente aromáticas, y copolímeros y mezclas de las poliamidas y poliésteres enunciados. El efecto de la invención es más favorable en composiciones que comprenden como policondensado una poliamida alifática, ya que estas poliamidas como tales tienen unas propiedades de barrera para el oxígeno más bajas que, por ejemplo, las poliamidas aromáticas.

45 Como el compuesto desoxigenante en la composición según la invención se usa un copolímero que comprende segmentos de poli(óxido de propileno) (PPO) funcionalizado y segmentos poliméricos, que se ha preparado polimerizando los monómeros correspondientes del polímero en presencia de segmentos de poli(óxido de propileno). Esto es diferente de los copolímeros conocidos de la técnica anterior, que se obtienen mediante extrusión reactiva de segmentos oligoméricos de PPO funcionalizado y segmentos poliméricos preformados de cierta longitud o peso molecular. En el procedimiento de producción conocido desde el documento WO 99/15433, los segmentos oligoméricos de PPO habitualmente se funcionalizan con grupos terminales que pueden reaccionar con sitios reactivos del polímero. Los ejemplos de tales grupos terminales funcionales y sitios poliméricos reactivos son conocidos, por ejemplo, desde el documento WO 99/15433. La misma funcionalidad se puede haber aplicado en el procedimiento de copolimerización del copolímero aplicado en la presente invención.

55 Los segmentos de PPO adecuados son oligómeros lineales de PPO, y son preferiblemente del tipo sustituido. En la nomenclatura de la IUPAC, este PPO se denomina como polipropilenglicol (polioxi-1,2-propanodiilo). Consiste en 2 a 5000 unidades de monómeros de poli(óxido de propileno), preferiblemente de 10 a 2500 unidades y, en esta forma y tamaño, se han copolimerizado con los monómeros. En este intervalo parece que se logra una distribución uniforme de

los copolímeros en el policondensado. Durante esta copolimerización, se forman copolímeros del tipo –ABABA– que comprenden segmentos poliméricos A de longitud variable, alternados con segmentos B de óxido de propileno.

5 En otra realización, los segmentos de PPO están presentes como ramificaciones en un compuesto de dos, tres, cuatro ramificaciones o de ramificación de estrella superior, cuya unidad central puede ser, por ejemplo, un éster, amida, éter, uretano di-, tri-, tetrafuncional o superior. En el procedimiento de preparación del copolímero aplicado en la composición de la invención, los segmentos poliméricos crecen entonces desde los extremos libres de las ramificaciones de los segmentos de PPO. Durante esta copolimerización, se pueden formar copolímeros lineales del tipo ABA, o copolímeros ramificados que tienen ramificaciones del tipo BA.

10 Aparte de los segmentos de PPO, también pueden estar presentes opcionalmente otros segmentos de éter, como por ejemplo poli(óxido de etileno); sin embargo, en cantidades más pequeñas que el PPO. Preferiblemente, los otros segmentos de éter están presentes en cantidades menores que 40% en peso, más preferiblemente menores que 30% en peso, o menores que 10% en peso de la cantidad de PPO.

15 Los segmentos poliméricos adecuados en los polímeros que se han formado copolimerizando los monómeros correspondientes en presencia de los segmentos de PPO son aquellos definidos anteriormente para los policondensados, en particular poliésteres, preferiblemente PBT, y poliamidas alifáticas, preferiblemente PA6 o PA6,6.

Estos copolímeros se pueden formar haciendo reaccionar el PPO funcionalizado en presencia de los monómeros en condiciones bien conocidas para la polimerización de los monómeros correspondientes, o según los documentos US 4590243 y EP 0067695.

20 En estos procedimientos, aparte de los monómeros y de los segmentos de PPO, también pueden estar presentes otros compuestos, por ejemplo catalizadores, compuestos que detienen la cadena, estabilizadores y similares. Los segmentos de PPO lineales se introducen en estas reacciones como restos divalentes que están terminados funcionalmente en sus extremos, por ejemplo, con grupos hidroxilo, amino o ácido u otros grupos que son capaces de reaccionar con los monómeros a partir de los que se polimeriza la parte polimérica. En los segmentos de PPO de tipo ramificados en estrella, los extremos libres, es decir, aquellos extremos de la parte de PPO del segmento de PPO que no están unidos al resto central de la estrella, se funcionalizan con los grupos mencionados anteriormente.

25 En copolímeros que se pueden aplicar en la composición según la invención, la cantidad relativa del PPO puede estar entre 0,5 ó 1 y 95% en peso y preferiblemente está entre 2 y 85 o entre 5 y 75 o entre 5 y 60% en peso.

30 En una composición que comprende el policondensado y el copolímero, la cantidad relativa del PPO será menor debido al efecto de dilución del policondensado. En la composición final, la cantidad relativa de PPO con respecto al copolímero, que incluye compuestos procedentes de su proceso de polimerización si corresponde, y al policondensado totales puede variar dentro del intervalo de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 30% en peso. Cantidades más bajas disminuirán en particular el período durante el cual las propiedades desoxigenantes se mantendrán a un nivel elevado. Cantidades más elevadas pueden conducir a la formación de una fase co-continua de segmentos de PPO en la composición. Esto es perjudicial para la capacidad total de barrera para el oxígeno de la composición, y por lo tanto la cantidad de PPO en la composición se debe de tomar de forma que el PPO forme una fase dispersa en la composición. Se entenderá que una cierta cantidad relativa deseada de PPO en la composición según la invención se puede lograr mediante varias combinaciones de la cantidad de PPO en el copolímero y la cantidad de copolímero mezclado en la composición.

40 En este sentido, también es importante que el copolímero sea suficientemente compatible, es decir, miscible a escala de submicras, con el policondensado. Esta miscibilidad está influenciada positivamente por la cantidad y el tipo de polímero en el copolímero y la cantidad de PPO en la composición final. Mediante la variación de estas cantidades dentro de los intervalos descritos anteriormente, el experto será capaz de obtener una buena dispersión del copolímero desoxigenante en un policondensado y de forma favorable conglomerados pequeños de los segmentos de PPO desoxigenantes en la composición para conseguir el efecto desoxigenante deseado. Estos conglomerados pueden ser esféricos y tener un tamaño, es decir, un diámetro o un eje más pequeño, definiéndose eje como una línea que conecta dos puntos situados diametralmente en la superficie del conglomerado, de hasta 500 nm, y preferiblemente como máximo 300 nm, o más preferiblemente como máximo 25% de los conglomerados tienen un diámetro o eje más pequeño por encima de 500 nm. Mediante esférico se entiende que tiene la misma o casi la misma dimensión en las tres direcciones espaciales, desviándose de una forma esférica en un grado tal que sólo la longitud de un eje sea como máximo 1,3 veces la longitud del diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen. Preferiblemente, al menos 50% de los conglomerados tiene un tamaño de como máximo 300 nm, y preferiblemente de como máximo 200 nm. Más preferiblemente, al menos 70, 90 o incluso 99% de los conglomerados están dentro de los intervalos especificados. Un menor tamaño de los conglomerados parece que conduce a mejores propiedades de barrera para el oxígeno.

55 Se encontró además que un objeto, que comprende una capa de la composición según la invención, muestra un comportamiento desoxigenante mejorado cuando una mayoría de los conglomerados en sus formas tienen una relación de aspecto, y en su mayoría están orientados. Tales conglomerados pueden tener una forma alargada o aplanada, como una forma de cigarro o de torta. Un conglomerado que tiene una relación de aspecto se caracteriza por el rasgo de que su dimensión en al menos una dirección espacial es más grande que su dimensión en al menos alguna otra dirección espacial. La relación entre dichas dimensiones es preferiblemente al menos 1,3, y más preferiblemente al

5 menos 2 o incluso 5 o incluso 50, o más de 100. Esto contrasta con los conglomerados que tienen esencialmente la misma dimensión en las tres direcciones espaciales. Orientado significa aquí que la dimensión más grande se extiende en una dirección espacial paralela a la superficie del objeto que se expone al oxígeno a eliminar. Esta dimensión más grande del conglomerado en dicha dirección paralela puede ser mayor que 500 nm, incluso hasta algunos milímetros, el límite superior alcanzable solo se verá restringido por limitaciones técnicas prácticas. Sin embargo, la dimensión del conglomerado perpendicular a dicha superficie es preferiblemente inferior a 400 nm, y más preferiblemente inferior a 350 nm. Esto parece potenciar significativamente la transparencia de la capa desoxigenante en el objeto. Un objeto que contiene conglomerados que tienen una relación de aspecto se puede obtener sometiendo el objeto, durante o después de ser fabricado, a una etapa de orientación, por ejemplo exponiéndolo a cizallamiento en un estado fundido, prensando y, en particular, estirando en una o más direcciones.

1.0 La invención se refiere así también a un objeto, que tiene al menos una superficie que se va a exponer a un medio que contiene oxígeno, y que comprende una capa que contiene la composición según la invención en la que están presentes conglomerados de los segmentos de PPO, cuyos conglomerados al menos 50%, preferiblemente al 70% y más preferiblemente al menos 90% tienen una dimensión en al menos una dirección espacial que es más grande que una dimensión en al menos alguna otra dirección espacial en un factor de al menos 1,3, y en los que dicha dimensión más grande se extiende en una dirección espacial paralela a la al menos una superficie del objeto.

1.5 La miscibilidad se mejora cuando el policondensado y la parte polimérica del copolímero desoxigenante son del mismo tipo, por ejemplo, cuando ambos son poliamidas o poliésteres. Sin embargo, ciertos poliésteres también pueden mostrar compatibilidad suficiente con ciertas poliamidas para obtener una composición que contenga conglomerados de tamaño deseado según se describe más adelante en la presente. La compatibilidad se puede mejorar mediante la aplicación de métodos o la adición de compuestos conocidos de por sí por utilizarse con este fin o catalizadores para reacciones de transposición entre el policondensado y los segmentos poliméricos del copolímero.

2.0 La composición según la invención comprende preferiblemente además un catalizador de la oxidación, que promueve la actividad desoxigenante del compuesto desoxigenante.

2.5 Los catalizadores de la oxidación adecuados incluyen catalizadores de metales de transición, los cuales se pueden intercambiar fácilmente entre al menos dos estados de oxidación. Preferiblemente, el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición o un complejo de metal de transición, en el que el metal se selecciona de los grupos 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 del Sistema Periódico de los Elementos. Los metales adecuados incluyen manganeso II o III, hierro II o III, cromo II o III, cobalto II o III, cobre I o II, níquel II o III, rodio II, o II o IV y rutenio I, II o IV, titanio III o IV, vanadio III, IV o V.

3.0 Preferiblemente, como la parte metálica en el catalizador, se usa Co II o III.

3.5 Los contraiones adecuados para el metal incluyen, pero no se limitan a, cloruro, acetato, acetilacetato, estearato, propionato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato o naftenato. El metal también puede ser un ionómero, en cuyo caso se emplea un contraión polimérico. Tales ionómeros son bien conocidos en la técnica. Como ejemplo de un resto complejante adecuado, se menciona la ftalocianina. Los compuestos de metales de transición pueden estar presentes entre 10 ppm y 10% en peso.

Preferiblemente, la cantidad de compuesto de metal de transición está entre 50 y 5000 ppm.

4.0 Además, la composición según la invención puede comprender otros aditivos habituales que pueden dar una cierta propiedad adicionalmente requerida a la composición, cuyos ejemplos son materiales reforzantes tales como fibras, cargas, antioxidantes, pirorretardantes, agentes de liberación del molde y otros compuestos conocidos en la técnica para este fin.

4.5 La composición según la invención tiene excelentes propiedades de barrera para el oxígeno, por ejemplo tiene una barrera para el oxígeno menor que 0,3, preferiblemente menor que 0,1 cc.mm/(m².día.atm), cuando se mide según la norma ASTM D3985 en condiciones secas en una película que tiene un grosor de 60 μm.

5.0 La composición de la invención se puede aplicar como una capa en películas de múltiples capas, preferiblemente como una capa interna, en forma de sándwich entre otras capas. En tal construcción de sándwich, el tiempo de vida activa y la eficacia de la composición se potencian considerablemente en comparación con una capa que se expone directamente al entorno. Otras aplicaciones son capas en la pared de botellas, vasijas u otros recipientes, en particular aquellas aplicadas para el envasado de alimentos u otras sustancias que se degradan en calidad bajo la influencia de oxígeno. La invención se refiere así además al uso de la composición según la invención para las aplicaciones mencionadas. Los métodos adecuados para esto son conocidos per se, y son las técnicas de conformación y fabricación usadas habitualmente para materiales poliméricos.

5.5 La invención se refiere además al proceso para preparar una composición desoxigenante que comprende un policondensado y un copolímero que comprende segmentos de poli(óxido de propileno) y segmentos poliméricos, caracterizado por que el policondensado se mezcla en estado fundido con un copolímero que se ha preparado mediante la polimerización de los monómeros correspondientes que constituyen el polímero en presencia de los segmentos de poli(óxido de propileno).

Un proceso para preparar una composición desoxigenante que comprende un policondensado y un copolímero que comprende segmentos de poli(óxido de propileno) y segmentos poliméricos se conoce del documento WO 99/15433. En este proceso conocido, los segmentos de PPO funcionalizados en sus extremos con grupos que pueden reaccionar con el policondensado se mezclan en una extrusora en unas condiciones tales que los grupos funcionalizados puedan reaccionar con los grupos funcionales en el policondensado, es decir, el proceso es un proceso de extrusión reactiva.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un copolímero desoxigenante preparado con el proceso de la invención que se ha mezclado en unas condiciones comparables y durante tiempos comparables muestra mejores propiedades desoxigenantes que las composiciones preparadas con los procesos conocidos.

El proceso según la invención se puede llevar a cabo en el equipo conocido en la técnica para mezclar polímeros termoplásticos, tales como extrusoras y mezcladoras. El proceso aplica un mezclado en fundido, es decir, el mezclado tiene lugar por encima del punto de fusión del policondensado y del copolímero desoxigenante, pero por debajo de la temperatura de descomposición de ambos componentes.

La invención se elucidará mediante los siguientes ejemplos sin estar restringidas a ellos.

Experimento 1: Preparación de copolímeros desoxigenantes

Preparación del copolímero 1

Un reactor de 2 l equipado con una columna de destilación y un agitador se cargó con 332,0 g de ϵ -caprolactama, 500,0 g de polioxipropilendiamina, 2,0 g de ácido fosfórico al 85% en solución acuosa y 36,4 g de ácido adípico. Después de enjuagar 3 veces el reactor con nitrógeno, el contenido del reactor se calentó en agitación y a presión atmosférica gradualmente en una hora hasta una temperatura de 205°C y se mantuvo a esta temperatura durante 19 horas. Subsiguientemente, se calentó además hasta 210°C durante 3 horas más. El producto polimerizado se liberó del reactor, a presión de nitrógeno, y se molió. Se extrajo a continuación tres veces con exceso de agua hirviendo y se secó durante toda la noche en un horno de vacío en atmósfera de nitrógeno a 90°C.

Preparación del copolímero 2

Un reactor de 2 l equipado con una columna de destilación y un agitador se cargó con 410 g de tereftalato de dimetilo, 290 g de 1,4-butanodiol, 550 g de un oligómero basado en óxido de propileno, 250 mg de tetrabutóxido de titanio, 150 mg de acetato de magnesio tetrahidratado y 590 mg de N,N'-hexametenbis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxihidrocianamida). Después de enjuagar 3 veces el reactor con nitrógeno, el contenido del reactor se calentó en agitación y a presión atmosférica gradualmente en una hora hasta una temperatura de 150°C, se mantuvo a esta temperatura durante media hora, y subsiguientemente se calentó después en 2 horas hasta una temperatura de 220°C. El producto transesterificado así obtenido se polimerizó entonces posteriormente a 240°C al vacío (hasta 2 mbar) durante 180 minutos a una velocidad de agitación de 20 rpm. El producto polimerizado se liberó del reactor, a presión de nitrógeno, en forma de una hebra, se enfrió en agua y se granuló en un peletizador.

Preparación del copolímero 3

Un matraz equipado con un agitador, un termopar y una entrada de nitrógeno se cargó con caprolactama (55,6% en peso) y un oligómero que contiene PPO (Brüggemann P1-30, acilcaprolactama de éster de polipropilenglicol) (44,4% en peso). Esta mezcla se diluyó 1:1 con una disolución de catalizador (Brüggemann C1, bromuro de caprolactam-magnesio al 12% en caprolactama). Tras mezclar a 100°C, la mezcla resultante se vertió en un molde y se mantuvo durante 5 minutos a 145°C. La copoliámidas sólida, que contiene 20% en peso de polipropilenglicol, se retiró del molde y se molió.

Experimento 2: Preparación de mezclas desoxigenantes 1-7, A1, A2 y B

Se prepararon cuatro mezclas (1-4) basadas en el copolímero 1 y la poliamida 6 (DSM Akulon F132-E, índice de viscosidad 210 ml/g ISO 307, Viscosidad Relativa medida en ácido fórmico al 90% a 30°C:3,20) variando la composición de la mezcla y el contenido de catalizador de la oxidación. Además, se prepararon una mezcla (5) basada en el copolímero 2, que contenía adicionalmente 0,05% en peso de Irganox 1098, y una mezcla (6) basada en el copolímero 3, ambas contenían la misma poliamida 6 como las mezclas 1-4. Además, se preparó una mezcla (7) basada en el copolímero 1 y una poliamida 6 ramificada (Viscosidad Relativa medida en ácido fórmico al 90% a 30°C:3,12). Todas estas mezclas se prepararon en una extrusora cónica, co-rotante, totalmente engranada, de escala de laboratorio y de doble tornillo. Se añadió acetato de cobalto como catalizador de la oxidación.

El mezclado se llevó a cabo a una temperatura del barril de 260°C, una velocidad de rotación de 120 rpm y un tiempo de permanencia de 3 minutos. Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno. La poliamida se secó antes del procesamiento. Las mezclas preparadas se almacenaron en bolsas cerradas herméticamente después del procesamiento. Para comparación, se prepararon las composiciones A1 y A2 basadas en un oligómero de PPO funcionalizado (Jeffamine D-2000 de Huntsman) y poliamida 6, mediante un proceso de extrusión reactiva en una extrusora de doble tornillo de escala de laboratorio, con tiempos de permanencia de 3 y 5 minutos. También se

preparó una mezcla B que contenía un compuesto desoxigenante. Las composiciones de las mezclas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Mezcla	Compuesto de- soxigenante (CD)	Cantidad de CD (% en peso)	Akulon F132-E (% en peso)	Akulon XP36-E (% en peso)	Contenido de PPO de la mezcla (% en peso)	Contenido de Co(Ac) ₂ (ppm)
1	Copolímero 1	8	91,9	-	4,8	1000
2	Copolímero 1	8	91,99	-	4,8	1000
3	Copolímero 1	11	88,9	-	6,6	1000
4	Copolímero 1	17	82,9	-	10,2	1000
5	Copolímero 2	8	91,9	-	3,0	1000
6	Copolímero 3	25	74,9	-	5	1000
7	Copolímero 1	8	0	91,9	4,8	1000
A1	Jeffamine* D-2000	4,8	95,1	-	4,8	1000
A2**	Jeffamine* D-2000	4,8	95,1	-	4,8	1000
B	Ninguno	-	99,9	-	-	1000

* PPO terminado en el extremo con amina, de Huntsman

5 ** Tiempo de permanencia: 5 minutos

Experimento 3: Preparación de películas desoxigenantes de las mezclas 1-7, A1, A2 y B

10 Todas las mezclas se molieron en condiciones criogénicas. Los polvos resultantes se prensaron entre planchas calientes planas en películas con un grosor en el intervalo de 55-75 micrómetros. Las dimensiones de la película fueron 13*13 cm². Las condiciones de prensado fueron: temperatura de las planchas: 260°C, tiempo entre las planchas sin presión: 5 min, presurización subsiguiente del sistema durante 3 min a 10kN. La morfología de la película de la mezcla 5 (que contenía 8% de copolímero 2) se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión. La forma de las partículas dispersadas del copolímero 2 en una matriz PA6 fue esférica con un diámetro de aproximadamente 0,5 µm.

Experimento 4: Preparación de la mezcla 8 desoxigenante

15 Se preparó una mezcla basada en 8% en peso del copolímero 2, 0,1% en peso de acetato de cobalto en poliamida 6 (DSM Akulon F132-E, índice de viscosidad 210 ml/g ISO 307, Viscosidad Relativa medida en ácido fórmico al 90% a 30°C:3,20) en una extrusora ZSK 25 mm co-rotante de doble tornillo (temperatura del fundido medida con un termómetro manual a la salida de la extrusora: 290°C, velocidad del tornillo: 300rpm).

Experimento 5: Preparación de películas desoxigenantes de la mezcla 8 y de PA6 puro (Composición C)

20 Se fabricaron películas transparentes de la mezcla 8 de dimensiones 300 mm (anchura)/40 µm (grosor) mediante un proceso de moldeo de película con los siguientes aparatos y parámetros correspondientes:

Extrusora: Göttfert 32 mm/3D, velocidad del tornillo 90 rpm, temperatura del sistema 260°C, dimensiones de la abertura de rendija: 320mm (anchura)/0,4 mm (grosor), rodillos de enfriamiento a 110 °C y velocidad ajustada para obtener un grosor de película de 40 µm.

25 La morfología de la película se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión. La forma de las 2 partículas del copolímero dispersas en la matriz PA6 fue elipsoidal con una proporción del eje largo l frente al eje corto d de 7,8, con una desviación estándar de 2,3 y una d < 400 µm. Las partículas se orientaron en la dirección de extrusión.

Se fabricó como referencia en la misma máquina y con los mismos parámetros una película plana PA6 de DSM Aukon F132-E.

Experimento 5: Preparación de películas desoxigenantes basadas en PET y copolímero 2 y en PET puro

30 Los gránulos del copolímero 2 se humectaron con una solución de acetato de Co en tetrahidrofurano y se secaron a continuación. Estos gránulos se mezclaron en seco con gránulos de poli(tereftalato de etileno) (PET) (Arnite D04 300) para obtener una composición PET que contenía 8% en peso de copolímero 2 y 1000 ppm de acetato de

Co (mezcla 9). A partir de esta mezcla, se fabricaron películas con un grosor de 50 µm mediante un proceso de moldeo de película con los siguientes aparatos y parámetros correspondientes:

Extrusora: Battenfeld 45 mm, temperatura del sistema 270°C, velocidad del tornillo 15 rpm, dimensiones de la abertura de rendija: 250mm (anchura)/0,5 mm (grosor), rodillos de enfriamiento a 18 °C y velocidad ajustada para obtener un grosor de película de 50-54 µm.

Se fabricó como referencia en la misma máquina y con los mismos parámetros una película plana PET.

Ejemplos I-XI y experimentos comparativos A-E: Medida de la permeabilidad del oxígeno de las películas

La permeabilidad del oxígeno de las películas preparadas se midió mediante un permeómetro MOCON OX-TRAN 2/21 según ASTM D3985 exponiendo las películas a un entorno de nitrógeno en un lado y una atmósfera de oxígeno en el otro lado de las películas, conduciendo a una diferencia de presión parcial de oxígeno sobre las películas de 1 bar. Los ensayos de permeabilidad se realizaron en condiciones secas y, a menos que se indique lo contrario, a temperatura ambiente (23°C). Para las películas basadas en PA6, las medidas se realizaron después de 50 horas de acondicionamiento a las condiciones de medida y, para las mezclas basadas en PET, después de 50 (ejemplo X) y 130 horas (ejemplo XI).

En la Tabla 2 se presenta la permeabilidad del oxígeno para las diversas películas. La permeabilidad del oxígeno se normaliza con respecto al grosor de la película.

Tabla 2

Experimento/ Ejemplo comparativo	Película fabricada a partir de la mezcla n.º	Permeabilidad del oxígeno cc.mm/(m ² .día.atm)
I	1	0,00
II	1	0,00 (85% humedad rel.)
III	2	0,19
IV	3	0,00
V	4	0,00
VI	5	0,07
VII	6	0,00
VIII	7	0,00
IX	8	0,01
X	9	2,24
XI	9	2,56
Comp. A	A1	0,46
Comp. B	A2	0,47
Comp. C	B	1,03
Comp. D (referencia PA6)		1,01
Comp. E (referencia PET)		3,89

El límite de detección del permeómetro de Oxtran es $5 \cdot 10^{-3}$ cc/(m².día.atm). Para un intervalo de grosor dado

de las muestras, esto conduce a un límite de permeabilidad intrínseca de alrededor de $4 \cdot 10^{-4}$ cc.mm/(m².día.atm). La permeabilidad intrínseca del oxígeno de las mezclas 1, 3, 4 y 6 es más pequeña que $4 \cdot 10^{-4}$ cc.mm/(m².día.atm).

5 Estos resultados muestran que las composiciones desoxigenantes basadas en PA6 según la invención tienen unos valores de permeabilidad del oxígeno en el intervalo 0,00-0,07 cc.mm/(m².día.atm) para composiciones que contienen 1000 ppm de catalizador de la oxidación, en condiciones secas y con una humedad relativa del 85%. Estos valores son mucho menores que el valor para los experimentos comparativos A y B, los cuales se prepararon según el proceso descrito en el documento WO 99/15433, y mucho menores que el valor perteneciente al ejemplo comparativo C. Incluso cuando la composición según la invención contiene solo 100 ppm de catalizador de la oxidación (Exp. III), la permeabilidad del oxígeno es todavía significativamente menor que la de las películas de mezcla de la técnica anterior. 10 Al comparar los resultados de permeabilidad del oxígeno del ejemplo VI con el ejemplo IX se observa que una composición que contiene partículas que tienen una relación entre dimensiones muestra unos valores de permeabilidad del oxígeno menores que una composición que contiene partículas desoxigenantes esféricas. Los ejemplos X y XI, en comparación con el ejemplo E (referencia PET), muestran que la adición al PET de un material desoxigenante (copolímero 2) y un catalizador de un metal de transición conduce a una reducción del valor de permeabilidad del oxígeno. 15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición desoxigenante que comprende un policondensado, un copolímero que comprende segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo y segmentos poliméricos y un catalizador de la oxidación, caracterizado por que el copolímero se ha preparado copolimerizando los monómeros correspondientes en presencia de segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo funcionalizado.
2. Composición desoxigenante según la reivindicación 1, en la que los segmentos poliméricos son poliamida o poliéster.
3. Composición desoxigenante según la reivindicación 1 ó 2, en la que el policondensado es (co)poliamida o (co)poliéster o mezclas de estos.
- 10 4. Composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el policondensado y los segmentos poliméricos son del mismo tipo.
5. Composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la cantidad de segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo es de 0,5 a 50% en peso con respecto a la composición.
- 15 6. Composición desoxigenante según la reivindicación 5, en la que dicha cantidad está en el intervalo de 1 a 30% en peso.
7. Composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que los segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo están presentes como conglomerados, y como máximo el 25% de los conglomerados tiene un tamaño por encima de 500 nm.
- 20 8. Composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el catalizador de la oxidación es una sal o complejo de metal de transición.
9. Proceso para preparar una composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que un policondensado se mezcla en estado fundido con un copolímero que se ha preparado mediante la copolimerización de los monómeros correspondientes que constituyen los segmentos poliméricos en presencia de los segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo funcionalizado, y en el cual se añade un catalizador de la oxidación.
- 25 10. Proceso para preparar una composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el copolímero se prepara mediante la copolimerización de los monómeros correspondientes que constituyen los segmentos poliméricos en presencia de los segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo funcionalizado y el copolímero se mezcla en estado fundido con un policondensado, y en el cual se añade un catalizador de la oxidación.
- 30 11. Uso de la composición desoxigenante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o preparada mediante el proceso de las reivindicaciones 9 ó 10, para preparar un objeto desoxigenante.
12. Uso según la reivindicación 11, en el que el objeto es un recipiente para alimento, bebida o envasado de alimentos, tal como una película, una botella, una vasija o un envoltorio.
13. Uso según la reivindicación 11, en el que el objeto es un objeto de múltiples capas en el que una capa de la composición desoxigenante está en forma de sándwich entre dos capas de otro material.
- 35 14. Objeto, que tiene al menos una superficie que se va a exponer a un medio que contiene oxígeno, y que comprende una capa que contiene la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o preparada mediante el proceso de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que están presentes conglomerados de los segmentos de polioxi-1,2-propanodiilo, cuyos conglomerados al menos 90% tienen una dimensión en al menos una dimensión espacial que es mas grande que una dimensión en al menos alguna otra dirección espacial en un factor de al menos 1,3, y en el que dicha dimensión más grande se extiende en una dirección paralela a la al menos una superficie.
- 40 15. Objeto según la reivindicación 14, en el que la dimensión de como máximo 25% de los conglomerados en una dirección perpendicular a la al menos una superficie es menor que 350 nm.
16. Objeto según la reivindicación 14, en el que el objeto es un recipiente para envasar alimento, bebida o pienso, tal como una película, una botella, una vasija o un envoltorio.
- 45 17. Objeto según la reivindicación 14, en el que el objeto es un objeto de múltiples capas en el que una capa de la composición desoxigenante está en forma de sándwich entre dos capas de otro material.