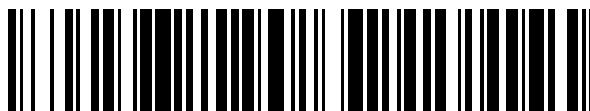


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 763**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08172890 .9**
96 Fecha de presentación: **24.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2204404**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Composiciones poliméricas con mejores propiedades de barrera frente a la permeación de oxígeno**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.07.2012

73 Titular/es:
AIRSEC S.A.S.
6, RUE LOUISE MICHEL
94600 CHOISY LE ROI, FR

72 Inventor/es:
Kröhnke, Christoph;
Csaba, Kenyó;
Károly, Renner y
Béla, Pukánszky Dr.

74 Agente/Representante:
Fúster Olaguibel, Gustavo Nicolás

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).

ES 2 385 763 T3

DESCRIPCION

Composiciones poliméricas con mejores propiedades de barrera frente a la permeación de oxígeno

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 5 La invención se refiere a composiciones poliméricas que comprenden polímeros que contienen unidades de hidroxialquileo que se repiten, tales como copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y poli(alcohol vinílico) (PVOH) que tienen mejores propiedades de barrera frente a la permeación de oxígeno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- 10 Las composiciones poliméricas que comprenden EVOH y/o PVOH se han usado habitualmente con el fin de impartir propiedades de barrera de oxígeno a las composiciones poliméricas. Las propiedades de barrera de oxígeno reducen la permeación de oxígeno a través de dicha composición polimérica. Una permeación de oxígeno reducida es una característica importante de las composiciones poliméricas que se van a usar en el campo de los materiales de envasado, en particular en materiales de envasado usados para el envasado de artículos con tendencia al deterioro por la acción del oxígeno, tales como productos alimenticios, productos farmacéuticos y productos con fines de diagnóstico.

- 15 Una de las ventajas de usar polímeros tales como EVOH y/o PVOH en lugar de otros materiales que imparten propiedades de barrera de oxígeno tales como lámina de metal fina o capas depositadas por fase de vapor de óxidos inorgánicos, es que están disponibles técnicas de procesamiento de polímeros tales como extrusión, moldeo por inyección, soplado de película etc., que permiten producir artículos con superficies cerradas, exentas de poros. Sin embargo, EVOH y PVOH tienen el inconveniente de ser sensibles al agua. Por otra parte, el uso de capas gruesas con el fin de mejorar las propiedades de barrera de oxígeno, es menos favorable debido a los altos costes del material y a su aspecto opaco. Con el fin de mantener las propiedades de barrera de oxígeno de una película de EVOH y/o PVOH, normalmente es necesario recubrir o laminar dichas películas con materiales de barrera de la humedad, tales como poliolefinas. Proporcionar dichas capas de barrera de humedad, es decir, fabricar una película de multicapas que tiene una capa interior que contiene EVOH y/o PVOH, implica aumentar la complejidad del procedimiento de fabricación. Las capas individuales de dicha película de múltiples capas deben montarse de forma que se prevengan problemas tales como la separación de las capas individuales (deslaminación) durante el uso de la película.

Con el fin de llevar a cabo esto, es necesario seleccionar los polímeros a partir de los cuales se preparan las capas de barrera de humedad, de modo que no surjan problemas de compatibilidad con EVOH y/o PVOH con el fin de evitar la deslaminación. Por esta razón, normalmente se han usado poliolefinas como capas de barrera de humedad.

- 30 Además, deben aplicarse etapas de procesamiento tales como la coextrusión, laminación térmica etc. de las capas finas individuales, lo que implica que es necesario un equipamiento de fabricación más complejo. Además, el proporcionar una capa de un grosor suficiente para impartir propiedades satisfactorias de barrera de humedad, también implica un aumento de los costes de materiales además de las restricciones técnicas con respecto a la película de múltiples capas.

- 35 Por lo tanto es deseable mejorar las propiedades de barrera de oxígeno de polímeros que contienen unidades de hidroxialquileo que se repiten, en particular polímeros que contienen unidades de hidroxietileno que se repiten tales como EVOH o PVOH, en términos de su estabilidad frente a la humedad de modo que en comparación con las películas de barrera habitualmente conocidas, pueda reducirse el grosor de las capas de barrera de humedad. Es incluso más deseable mejorar las propiedades de barrera de oxígeno de los polímeros mencionados antes en términos de su estabilidad frente a la humedad, en la medida en que no se requieran capas de barrera de humedad.

- 40 Los documentos US 2002/0022144 A1 y US 2004/0058178 A1 describen el concepto de bloqueo de grupos hidroxilo de un polímero EVOH con el fin de mejorar las propiedades de barrera de oxígeno, haciendo reaccionar dichos grupos hidroxilo con un aldehído de modo que se forme un resto de acetilo. Es evidente que llevar a cabo dicha reacción implica tiempo y esfuerzos adicionales, ya que en particular la reacción se lleva a cabo disolviendo o suspendiendo el copolímero EVOH, dicho aldehído y un catalizador en un disolvente adecuado tal como ácido acético, agua, etanol o una mezcla de los mismos, cuyo disolvente debe eliminarse después de completarse la reacción. Dicho procedimiento requiere tiempo, equipamiento de reacción y el suministro de materiales tales como dicho aldehído y disolventes. Además, disolver el material polimérico en una concentración suficientemente alta con el fin de asegurar una velocidad de reacción satisfactoria y la posterior eliminación de los disolventes puede ser difícil.

- 50 El documento US 2003/234386 A1 se refiere a la protección de diferentes sustratos polímeros frente a la influencia del daño de la exposición a la luz durante el almacenamiento a largo plazo de polímeros, mediante una mezcla de aditivos que comprende bis-malonatos de bencilideno y un compuesto seleccionado de diferentes estabilizantes tales como estabilizantes de aminas impedidas.

El objeto de la presente invención es mejorar las propiedades de barrera de oxígeno de polímeros que contienen unidades de hidroxietileno que se repiten tales como EVOH o PVOH, de una forma sencilla y eficaz.

- 55 Dicho objeto se logra de la forma descrita en el presente documento a continuación.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Sorprendentemente, se ha encontrado que el objeto de la invención se puede lograr proporcionando una composición que consiste en

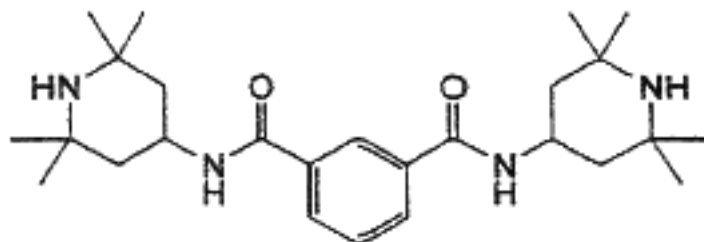
(a) un polímero

que contiene unidades de hidroxietileno que se repiten, en una cantidad de 100% con respecto al número total de unidades que se repiten presentes en el polímero (a)

o

- 5 que consiste en unidades de hidroxietileno que se repiten y unidades de etileno que se repiten, en el que el contenido de unidades de hidroxietileno que se repiten está en el intervalo de 30% a menos de 100% con respecto al número total de unidades que se repiten presentes en el polímero (a);

(b) de 0,1 a 2% en peso con respecto a dicho polímero (a), de un aditivo que es la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,3-benzenodicarboxamida, representada por la siguiente fórmula



- 10 y

(c) opcionalmente, de 0,005 a 5% en peso con respecto a dicho polímero (a) de aditivos seleccionados de estabilizantes contra la degradación termooxidativa e inducida por la luz, absorbentes de UV, cargas, aditivos de procesamiento, colorantes y aditivos basados en arcilla.

- 15 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un material de envasado que comprende la composición mencionada antes.

A continuación se explicarán con más detalle los componentes de dicha composición de la presente invención.

Polímero que contiene unidades de hidroxietileno que se repiten

El polímero (a) presente en la composición de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque contiene unidades de hidroxietileno que se repiten.

- 20 El número de unidades de hidroxietileno que se repiten con respecto al número total de unidades que se repiten presentes en el polímero (a) usado en la presente invención, en general puede variar en un intervalo amplio. Sin embargo, la presencia de unidades de hidroxietileno que se repiten es importante para las propiedades de barrera de oxígeno del polímero. Por lo tanto, es esencial que esté presente un contenido mínimo específico de las unidades de hidroxietileno que se repiten en el polímero, con el fin de impartir propiedades de barrera de oxígeno a la composición de la presente invención.

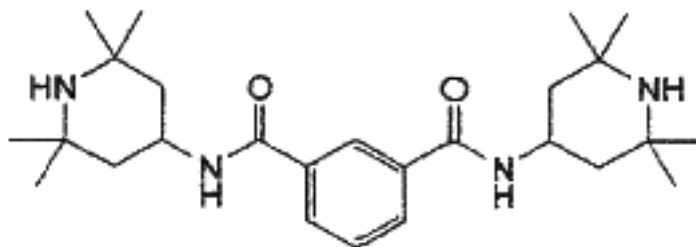
- 25 La composición comprende como dicho polímero (a) copolímero de etileno-hidroxietileno, el cual también se denomina copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), en el que el contenido de unidades de hidroxietileno que se repiten está en el intervalo de 30% a menos de 100%, más preferiblemente en un intervalo de 50% a menos de 100%, todavía más preferiblemente en un intervalo de 65% a menos de 100% y lo más preferiblemente en un intervalo de 75% a menos de 100%.

- 30 Alternativamente, el polímero (a) no contiene unidades que se repiten de un tipo distinto de las unidades de hidroxietileno que se repiten, es decir, solo están presentes unidades de hidroxietileno que se repiten en el polímero (a) y por lo tanto, el polímero es un homopolímero de modo que el contenido de unidades de hidroxietileno que se repiten es 100%. En este caso, el polímero también se puede denominar como poli(alcohol vinílico) (PVOH).

- 35 El polímero (a) no está particularmente limitado con respecto a su peso molecular, siempre que el polímero sea adecuado para el propósito previsto para la composición, es decir, por ejemplo para la formación de películas. Esto implica que el peso molecular debe estar en un intervalo tal que se asegure la estabilidad dimensional de la composición en las condiciones del uso previsto.

Aditivo

- 40 En la presente invención, el aditivo es N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,3-benzenodicarboxamida (fórmula 7). Dicho aditivo está disponible con el nombre comercial de Nylostab®-SEED® de Clariant.



Fórmula 7

En general, el aditivo puede estar contenido en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 2% en peso, con respecto a la cantidad de polímero (a).

5 Preferiblemente, el aditivo puede estar contenido en una cantidad en el intervalo de 0,15 a 0,5% en peso. Lo más preferiblemente, el aditivo está contenido en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 0,5% en peso.

En otra realización preferida de la presente invención, la composición comprende PVOH como dicho polímero (a) y el aditivo representado por la fórmula (7) anterior.

10 La composición de la presente invención puede comprender además aditivos comunes tales como estabilizantes frente a la degradación termooxidativa e inducida por la luz, absorbentes de UV, cargas como mica, aditivos de procesamiento, colorantes, aditivos basados en arcilla ("nanomateriales compuestos") en una cantidad de 0,005 a 5% en peso, con respecto a dicho polímero (a).

Procedimiento para preparar la composición de acuerdo con la presente invención

15 La composición de la presente invención se puede preparar por cualquier técnica convencional de mezclado de polímeros tal como mezcla en una extrusora o mezcladora estática, preferiblemente en una mezcladora de alta velocidad. Las condiciones de mezclado tales como la temperatura y los ajustes de cualquier medio de mezcla tales como la configuración de una extrusora, p. ej., longitud del barril, relación de longitud a diámetro, perfil de temperatura, ajuste de tornillos etc., se seleccionan de acuerdo con los componentes que se van a mezclar, es decir, los ajustes requeridos para el mezclado de dicho polímero y dicho aditivo.

20 También se prefiere usar una extrusora por dos tornillos de alto rendimiento con temperaturas del barril en un intervalo de 260 a 280°C.

Material de envasado

La composición de acuerdo con la presente invención se puede procesar en materiales de envasado tales como películas, bolsas, sacos, tubos, cilindros, botellas, latas etc., en los que la forma particular del material se selecciona adecuadamente dependiendo del propósito previsto de los artículos que se van a envasar.

25 La composición de la presente invención es particularmente útil para envasar artículos que tienen tendencia al deterioro de propiedades deseables por acción del oxígeno. A este respecto, se pueden mencionar los productos farmacéuticos o de diagnóstico, que normalmente se envasan en cilindros, botellas, sacos, latas, etc.

Además, se pueden mencionar los alimentos que normalmente se envasan en películas, bolsas y sacos.

30 Dependiendo de las condiciones del uso previsto, el material de envasado puede comprender una capa esencialmente continua de la composición de acuerdo con la presente invención que se lamina en uno o en ambos lados con una o más capas de un material diferente con el fin de impartir propiedades deseables al material compuesto. Por ejemplo, se puede proporcionar una capa de una poliolefina en uno o en ambos lados de dicha capa como una capa de barrera de humedad con el fin de proporcionar protección complementaria frente a la humedad. En comparación con las capas de barrera de oxígeno convencionales que contienen EVOH y/o PVOH, cualquier capa que proporcione protección complementaria frente a la humedad puede tener un grosor significativamente menor.

35 Se puede contemplar el proporcionar una capa para la protección complementaria frente a la humedad, en particular si el material de envasado se va a usar en un entorno con una alta humedad. Por ejemplo, algunos alimentos tales como carne cruda, pescado, vegetales, frutas y similares, llevarán a una atmósfera dentro del material de envasado que tiene un alto contenido de humedad o incluso está saturada de humedad.

40 Cuando el material de envasado se va a usar para el envasado de productos farmacéuticos o de diagnóstico, en particular si dichos artículos están en forma sólida, el contenido de humedad de la atmósfera dentro del material de envasado normalmente estará lejos de la saturación. En este caso, puede no ser necesaria una barrera de humedad adicional. No obstante, se pueden proporcionar una o más capas adicionales, por ejemplo con el fin de proporcionar propiedades mecánicas deseables.

Procedimiento para preparar dicho material de envasado

El material de envasado descrito antes se puede preparar por técnicas de ingeniería de polímeros estándar usadas normalmente para impartir una forma a composiciones poliméricas termoplásticas. Dichas técnicas incluyen moldeo por soplado, moldeo por inyección, por ejemplo con el fin de formar latas, recipientes, botellas, tubos, cilindros, etc. Si se va a laminar una capa de la composición de acuerdo con la presente invención en uno o en ambos lados con otra capa de una composición polimérica termoplástica, se podrían usar técnicas tales como la coinyección o el comoldeo.

Los materiales de envasado tales como películas, bolsas, sacos etc. se pueden preparar por técnicas tales como el moldeo por soplado, extrusión y estirado en fundido, laminado o calandrado en una forma unidireccional o bidireccional.

Ejemplos

A continuación la presente invención se ilustra mediante ejemplos.

Se secó EVOH granular (EVAL F 101 B, disponible en EVAL Europe, una compañía filial de Kuraray Co., Ltd.) con un contenido de unidades de etileno que se repiten de 32%, a 100°C durante 4 h. Después el EVOH seco se mezcló mecánicamente con polvo Nylostab® S-EED® (nombre comercial, disponible en Clariant) usando una extrusora por dos tornillos de tipo Brabender Plasticorder DSK 42/7 a una temperatura de 280°C y una velocidad del tornillo de 50 rpm. Por lo tanto, se prepararon composiciones granulares que tienen diferentes concentraciones de Nylostab® S-EED® como se indica en la siguiente tabla 1, las cuales se secaron otra vez a 100°C durante 4 h. A partir de las composiciones obtenidas, se prepararon placas que tenían un grosor de 1 mm, por moldeo por compresión a una temperatura de 280°C.

Estas muestras de placas se almacenaron durante 3 días a una temperatura ambiente de 22°C y 50% de humedad relativa. Posteriormente, se determinó la permeabilidad de oxígeno de cada placa.

La permeabilidad del oxígeno se determinó mediante el procedimiento Systec a 22°C y 60% de humedad relativa como describen K. G. Gatos, L. Százdí, B. Pukánsky, J. Karger-Kocsis en *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, vol. 26(11), página 915 ("Controlling the De-Intercalation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites by Curing with Peroxide").

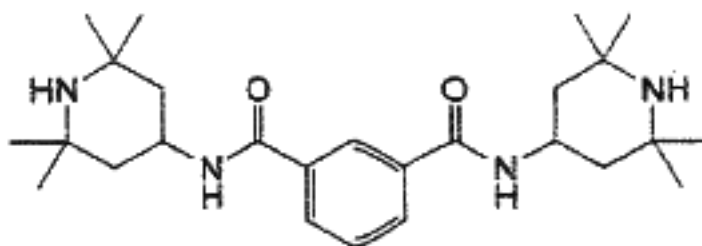
Tabla 1

Concentración de Nylostab S-EED [% en peso]	Permeación de oxígeno	
	absoluta [cm ³ /m ² /día]	relativa %
0,0	42,4	100,0
0,1	27,1	63,9
0,2	4,47	10,5
0,3	4,52	10,7
0,5	5,72	13,5
0,8	3,99	9,4

Los resultados anteriores muestran una disminución clara de la permeabilidad de oxígeno de EVOH por la adición de Nylostab® S-EED® en una concentración tan baja como 0,1% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Composición que consiste en
 - (a) un polímero
- 5 que contiene unidades de hidroxietileno que se repiten, en una cantidad de 100% con respecto al número total de unidades que se repiten presentes en el polímero (a)
 - o
 - que consiste en unidades de hidroxietileno que se repiten y unidades de etileno que se repiten, en el que el contenido de unidades de hidroxietileno que se repiten está en el intervalo de 30% a menos de 100% con respecto al número total de unidades que se repiten presentes en el polímero (a);
- 10 (b) de 0,1 a 2% en peso con respecto a dicho polímero (a), de un aditivo que es la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,3-benzenodicarboxamida, representada por la siguiente fórmula



- y
- 15 (c) opcionalmente, de 0,005 a 5% en peso con respecto a dicho polímero (a) de aditivos seleccionados de estabilizantes contra la degradación termooxidativa e inducida por la luz, absorbentes de UV, cargas, aditivos de procesamiento, colorantes y aditivos basados en arcilla.
 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho aditivo (b) está contenido en una cantidad de 0,15 a 0,5% en peso con respecto a dicho polímero (a).
 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho aditivo (b) está contenido en una cantidad de 0,3 a 0,5% en peso con respecto a dicho polímero (a).
 - 20 4. Material de envasado que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
 5. Material de envasado de acuerdo con la reivindicación 4, en una forma seleccionada de una película, bolsa, saco, tubo, cilindro, botella, lata.