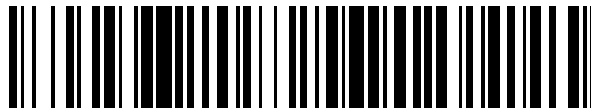


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 201**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2012 E 12706984 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2675848**

54 Título: **Composiciones de eliminación de oxígeno solubles polares**

30 Prioridad:

18.02.2011 US 201161444471 P

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

06.05.2015

73 Titular/es:

**M&G USA CORPORATION (100.0%)
State Route 2
Apple Grove, WV 25502, US**

72 Inventor/es:

**KNUDSEN, RICARDO y
MURRAY, AARON**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 535 201 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de eliminación de oxígeno solubles polares

5 **Prioridad y referencias cruzadas**

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional estadounidense 61444471 presentada el 18 de febrero de 2011.

10 **Antecedentes**

Se conoce bien el uso de agentes de eliminación en recipientes de plástico para aumentar la barrera al oxígeno.

15 El documento US 20020183448 da a conocer el hacer reaccionar polibutadienos funcionalizados reactivos con un poliéster de matriz para formar preformas y botellas de eliminación de oxígeno.

La deficiencia de este sistema es que todavía es turbio.

20 Aunque el documento US 20020183448 también da a conocer PBD no reactivos, da a conocer y se sabe que tales PBD forman preformas y botellas turbias.

25 Existe por tanto, la necesidad de tener un PBD especial que no sea reactivo con las resinas de matriz de polímero de poliéster que, sin embargo, proporcione una preforma y botella transparentes (relativamente sin turbidez) a partir de combinaciones de agentes de eliminación de tipo PBD y poliésteres o náilon.

Sumario

30 Esta memoria descriptiva da a conocer una composición y preforma producida a partir de esa composición, en la que la composición comprende un primer compuesto que es un polímero de matriz seleccionado del grupo que consiste en poliésteres y náilon, un segundo compuesto que es un catalizador de oxidación y un tercer compuesto que es un copolímero u oligómero que comprende al menos un comonomero que contiene carbonos alílicos y al menos un resto "no reactivo" polar.

35 Además se da a conocer que el catalizador de oxidación se selecciona del grupo que consiste en compuestos de cobalto, compuestos de manganeso, N-hidroxi-ftalimida y otras moléculas que contienen N-hidroxiimidaz cíclicas y sus derivados y combinaciones de los mismos.

El tercer compuesto se selecciona del grupo que consiste en isoprenos y butadienos.

40 Además se da a conocer que el polímero de matriz puede ser un poliéster seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) y copolímeros de poli(tereftalato de etileno) y que el polímero de matriz también puede ser un poliéster cristalizante.

45 Además se da a conocer que el tercer compuesto puede comprender el producto de reacción de al menos dos compuestos, seleccionándose el primer compuesto del grupo que consiste en butadieno e isopreno y el segundo compuesto es un anhídrido maleico.

Además se da a conocer que el resto polar no reactivo se deriva de la p-aminobenzamida.

50 También se da a conocer que el tercer compuesto puede comprender unidades de estireno.

También se da a conocer que el nailon puede ser MXD6.

Breve descripción de las figuras

55 La figura 1 representa la medición de turbidez de diversas realizaciones y ejemplos comparativos.

La figura 2 representa la cantidad de entrada de oxígeno en los recipientes producidos a partir de las diversas realizaciones y ejemplos comparativos.

60

Descripción detallada

65 Esta solicitud se refiere a composiciones de polímeros especialmente modificados y el uso de los polímeros especialmente modificados en un sistema de agente de eliminación de oxígeno en combinaciones con poli(tereftalato de etileno) y copolímeros de poli(tereftalato de etileno), náilon u otros polímeros de envasado en presencia de un catalizador de metal de transición tal como cobalto o manganeso.

Poliésteres adecuados para esta invención son los poliésteres formadores de película obtenidos a partir de la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su éster correspondiente. También pueden usarse diversos copolímeros de múltiples dioles y diácidos. Los poliésteres que contienen unidades de repetición de sólo una composición química tal como tereftalato de etileno son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. La diversidad de las unidades de repetición depende del número de tipos de monómeros diferentes presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de los poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y algunas veces también se denominan terpolímeros.

El término copolímero se refiere a cualquier polímero con tres o más monómeros. En el caso de PET, el homopolímero es poli(tereftalato de etileno) compuesto por monómeros de ácido tereftálico y etilenglicol. La adición de ácido isoftálico, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol o de todos ellos hace que el PET sea un copolímero.

Se sabe bien que la polimerización del ácido dicarboxílico con etilenglicol puede tener también aproximadamente 1 mol de dietilenglicol por 100 moles de un ácido dicarboxílico, 99 moles de etilenglicol. Esto es porque el dietilenglicol se forma *in situ*, y aunque no se cargue directamente en el reactor estará presente habitualmente en el polímero. Se observa que la unidad de repetición principal del poli(tereftalato de etileno) es el tereftalato de etileno, tal como se encuentra en la cadena de polímero. Es el producto de reacción de etilenglicol con ácido tereftálico o su derivado, el éster dimetílico del ácido tereftálico, conocido como tereftalato de dimetilo. La nomenclatura también sigue con los demás ftalatos. El isoftalato de etileno tiene el glicol del etilenglicol y el resto ácido del isoftalato que se deriva del ácido isoftálico. Este resto isoftalato puede provenir de o derivarse del ácido isoftálico o del éster dimetílico del ácido isoftálico, isoftalato de dimetilo; se trata sulfoisofalato de etileno de la misma manera con el sulfoisofalato que se deriva del correspondiente ácido sulfoisofalato (SIPA) o del éster dimetílico del ácido sulfoisofalato, sulfoisofalato de dimetilo (DMSI). Tal como se describe a continuación, el DMSI se añade a menudo a los reactores también como el bis-hidroxiéster del sulfoisofalato.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquéllos que comprenden desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, pero no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares. Los ésteres específicos incluyen, pero no se limitan a, ésteres de ftalato y diésteres naftalenodicarboxílicos. Aunque la lista anterior hace referencia principalmente a ácidos dicarboxílicos, se conoce bien en la técnica que puede producirse el poliéster equivalente a partir del éster dimetílico correspondiente. Por tanto, la expresión derivado de un ácido dicarboxílico incluye poliésteres fabricados usando el éster dimetílico del ácido dicarboxílico; por ejemplo, derivado del ácido tereftálico se refiere al resto tereftalato ya se fabricarse el poliéster usando ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo. También se aplica la misma nomenclatura a los demás monómeros, tales como sulfonatos, isoftalatos, naftalatos y sulfoisofalatos.

Estos ácidos o ésteres pueden hacerse reaccionar con un diol alifático que tiene preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tiene desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol aromático que tiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono o un éter de glicol que tiene desde 4 hasta 24 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, 1,4-butanodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcinol e hidroquinona.

También pueden usarse comonómeros polifuncionales, normalmente en cantidades de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 3 por ciento molar. Los comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol. También pueden usarse polioles o poliácidos formadores de poliéster. También pueden usarse combinaciones de poliésteres y copoliésteres en la presente invención.

La reacción de esterificación o policondensación de los ácidos o ésteres carboxílicos con el glicol tiene lugar normalmente en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño y óxido de germanio. Pueden usarse estos catalizadores en combinación con acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio. Se prefieren catalizadores que comprenden antimonio.

Pueden prepararse poliésteres de esta invención prácticamente mediante cualquier procedimiento de polimerización adecuado para la policondensación de polímeros. Pueden prepararse los polímeros y copolímeros de poliéster mediante polimerización en fase fundida que implica la esterificación, o la transesterificación correspondiente, del diéster de los monómeros seguida por la polimerización en fase fundida a vacío. La polimerización en fase fundida puede llevarse a cabo de manera discontinua, continua o semicontinua, o incluso una combinación.

Después de completarse la polimerización en fase fundida, el poliéster o bien se produce en una forma tal como una

película o una pieza o bien se forman filamentos y se cortan en trozos más pequeños, tales como gránulos. Habitualmente, luego se cristaliza el poliéster y se somete a una etapa de polimerización en fase sólida (estado sólido) (SSP) para lograr la viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de determinados artículos tales como botellas. La cristalización y la polimerización pueden realizarse en un reactor de secador de tambor giratorio en un sistema de tipo discontinuo. La polimerización en fase sólida puede continuar en el mismo secador de tambor giratorio en el que el polímero se somete a alto vacío para extraer los subproductos de polimerización.

Alternativamente, la cristalización y la polimerización pueden lograrse en un procedimiento de polimerización en estado sólido continuo mediante el que el polímero fluye desde un recipiente a otro tras su tratamiento predeterminado en cada recipiente. Las condiciones de cristalización están relacionadas con las tendencias de cristalización y adhesión del polímero. Sin embargo, las temperaturas preferibles son de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 150°C. En el caso de los poliésteres cristalizables, las condiciones de polimerización en fase sólida son generalmente de 10°C por debajo del punto de fusión del polímero. En el caso de los poliésteres no cristalizables, la temperatura de polimerización en fase sólida es de 10°C por debajo de la temperatura en la que el polímero empieza a adherirse a sí mismo. Las temperaturas de polimerización en fase sólida tradicionales para polímeros cristalizables oscilan entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 232°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 215°C y aproximadamente 232°C. Los expertos en la técnica se darán cuenta que la temperatura de polimerización en fase sólida óptima es específica del polímero y depende del tipo y la cantidad de copolímeros en el producto. Sin embargo, la determinación de las condiciones de polimerización en fase sólida óptimas se realiza a menudo en la industria y puede realizarse fácilmente sin experimentación excesiva.

La polimerización en fase sólida se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca hasta el nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para una aplicación de botella típica, la viscosidad intrínseca (VI) preferida es de desde aproximadamente 0,65 hasta aproximadamente 1,0 decilitros/gramo.

Una clase adecuada de poliésteres para la práctica de esta invención son los poliésteres de naftalato o tereftalato cristalizables definidos como un poliéster con más del 85% molar de sus unidades de ácido que se derivan de ácido tereftálico o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o sus ésteres dimetilílicos respectivos. Se acepta en general que para mantener el polímero cristizable, el contenido en comonómeros se mantenga habitualmente por debajo de aproximadamente del 15 al 20% molar.

El término poliéster cristizable significa que el poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno), puede volverse semicristalino, a través de o bien orientación o bien cristalinidad inducida por calor. Ningún plástico es completamente cristalino y las formas cristalinas se describen con más exactitud como semicristalinas. El término semicristalino pretende describir un polímero que presenta patrones de rayos X que tengan rasgos definidos de regiones cristalinas y rasgos difusos característicos de regiones amorfas. Se sabe bien en la técnica que deben distinguirse los estados semicristalino de los cristalinos puros y amorfos.

Un poliéster cristizable preferido es PET, que es el grupo de poliésteres que consisten en poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno) incluyendo copolímeros de poli(tereftalato de etileno) modificados con sal metálica de sulfoisofalato derivado del diéster o ácido dicarboxílico del sulfoisofalato (SIPA) en la reacción estequiométrica aproximadamente 1:1 de los ácidos, o sus diésteres, con etilenglicol.

Copolímeros específicos de interés son los poli(tereftalatos de etileno) cristalizables que tienen al menos un sulfoisofalato como resto ácido y al menos otro resto ácido derivado de los comonómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido isoftálico o sus diésteres, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o sus diésteres y ciclohexanodimetanol. El sulfoisofalato preferido es el sulfoisofalato de litio con niveles de sulfoisofalato de litio dentro del intervalo de entre el 0,05 y el 2,0 por ciento molar basado en los restos ácidos de los poliésteres en la composición. Aunque un porcentaje mayor del 2,0 por ciento molar no es perjudicial para el efecto pretendido, un porcentaje mayor del 2,0 por ciento molar logra poca o ninguna mejora adicional.

Otro poliéster cristizable preferido es el poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o éster alquílico del mismo. Los diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). Por consiguiente, el PTT comprende preferiblemente al menos aproximadamente el 80 por ciento molar de o bien TPA o bien DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en un poliéster de este tipo incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-butanodiol. Además del agente de reducción de la tensión interfacial tal como la sal metálica del ácido sulfoisofálico, otros ácidos aromáticos y alifáticos que pueden usarse simultáneamente para producir un copolímero incluyen, por ejemplo, el ácido isoftálico y el ácido sebáico.

Los catalizadores preferidos para la preparación de PTT incluyen compuestos de titanio y zirconio. Los compuestos de titanio catalíticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales de complejos de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxycarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio y dióxido de titanio que contiene componentes alcalinos hidratado. Los ejemplos específicos incluyen titanato de tetra-(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetilacetato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, monoacetiltitanato de tributilo, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato de ácido

tetrabenzoico, oxalatos y manolatos de titanio alcalinos, hexafluorotitanato de potasio y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Compuestos de titanio catalíticos preferidos son tetrabutolato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También pueden usarse los compuestos de zirconio correspondientes.

- 5 Otro poliéster cristalizabile preferido es poli(naftalato de etileno), también conocido como PEN. Se obtiene mediante la reacción de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o sus diésteres (naftalato de 2,6-dimetilo) con etilenglicol.

También se contempla que el poliéster cristalizabile de la presente invención pueda comprender poliéster reciclado o materiales derivados de poliéster reciclado posconsumo o posindustrial, tales como monómeros, catalizadores y oligómeros de poliéster.

15 El nailon o las poliamidas adecuadas para esta invención pueden describirse como que comprenden la unidad de repetición de ácido aminocaproico o A-D, en la que A es el residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido naftalenodicarboxílico y D es un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xilendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina.

20 Estas poliamidas también pueden describirse como que comprenden al menos un producto de reacción seleccionado del grupo que consiste en el producto de reacción de ácido aminocaproico consigo mismo y/o el producto de reacción de un residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido naftalenodicarboxílico con un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina.

25 Los expertos en la técnica reconocerán muchas de las combinaciones como poliamidas disponibles comercialmente bien conocidas. El producto de reacción del residuo de ácido sebáico con hexametilendiamina es el nailon 6.10 y el producto de reacción del residuo de ácido adípico y hexametilendiamina es el nailon 6.6. El nailon 6.12 es otro nailon que se beneficia la invención. El nailon 6 es un tipo especial de poliamida que tiene la fórmula $H_2N-(CH_2)_5-COOH$ y se obtiene mediante la apertura de caprolactama y luego haciendo reaccionar o polimerizando el ácido aminocaproico resultante consigo mismo. El nailon 6 es un polímero de poliamida adecuado, como lo es el producto de reacción de los residuos de ácido adípico y m-xililendiamina, conocido como poli(m-xililen-adipamida). Este compuesto se conoce comercialmente como MXD6 o nailon MXD6.

30 La poliamida también podría modificarse y tendría un 0,01-15 por ciento molar de la diamina o el ácido respectivo reemplazado por un compuesto de modificación de la tensión interfacial tal como ácido isoftálico sulfonado, comentado a continuación.

35 La composición también contiene un catalizador para la reacción de oxidación del copolímero/cooligómero con O_2 . Este catalizador es normalmente un compuesto de metal de transición, siendo ejemplos típicos los compuestos de Co y Mn. El catalizador también puede ser o incluir N-hidroxi-ftalimida y otras moléculas que contienen N-hidroxiimidias cíclicas y sus derivados.

45 El catalizador de metal de transición es normalmente una sal metálica. Son de interés particular los compuestos de cobalto, algunos de los cuales incluyen óxido de cobalto, acetato de cobalto, carbonato de cobalto, naftenato de cobalto, oleato de cobalto, linoleato de cobalto, octoato de cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto, sulfato de cobalto, (etilenglicolato de) cobalto y mezclas de dos o más de éstos, entre otros. Como catalizador de metal de transición para la eliminación de oxígeno activo, se prefiere una sal de un ácido graso de cadena larga, que se sabe bien que es un ácido graso que tiene una cadena alifática de más de 12 átomos de carbono pero de menos de 23 átomos de carbono. Se prefieren octoato de cobalto (que no es un ácido graso de cadena larga) o estearato de cobalto, que es un ácido graso de cadena larga.

50 Ejemplos de los compuestos de cobalto útiles son los carboxilatos de cobalto, entre ellos estearatos, decanoatos, octatos, propionatos, acetatos, incluyendo sales mixtas de carboxilatos (por ejemplo, neodecanoato/propionato de Co); haluros (cloruros, bromuros, yoduros); carbonatos y bicarbonatos; y sulfatos.

55 Ejemplos de los compuestos de manganeso útiles son los carboxilatos de manganeso, entre ellos estearatos, decanoatos, octatos, propionatos, acetatos, incluyendo sales mixtas de carboxilatos (por ejemplo, neodecanoato/propionato de Mn); haluros (cloruros, bromuros, yoduros); carbonatos y bicarbonatos; y sulfatos.

60 Las cantidades útiles del catalizador de metal de transición se expresan como partes por millón del metal en la sal en peso de la composición. Intervalos útiles son de 10 a 5.000 ppm, prefiriéndose más de 20 a 800 ppm y de 50 a 500 ppm, siendo el intervalo más preferido de 80 a 290 ppm para la cantidad de metal de transición en la composición.

65 Este polímero especialmente modificado es un copolímero o cooligómero con al menos un comonómero que contiene carbonos alílicos (butadieno o isopreno) después de la reacción con y al menos un resto "no reactivo" polar.

Aunque otras partes de la molécula pueden ser oxidables, el comonomero con los carbonos alílicos forma la parte oxidable principal de la molécula. Resto polar "no reactivo" significa el resto polar tal como se reivindica que no es reactivo frente a las resinas de poliéster empleadas en la combinación.

5 Un resto polar no reactivo es uno en el que no se detecta reacción con el polímero de matriz usando análisis mediante IR después de haberse combinado en estado fundido 7 partes del compuesto con el resto polar en una cámara de mezclado (por ejemplo, una máquina Haake) con 93 partes del polímero de matriz bajo nitrógeno durante un periodo de 2 minutos a una temperatura 15°C mayor que el punto de fusión del polímero de matriz sin el catalizador de oxidación.

10 Para aclaración, la limitación de la no reactividad es sólo frente al poliéster. El resto polar no reactivo puede ser no reactivo con el poliéster de matriz pero reactivo con un nailon o una poliamida presente en la combinación. Si se combina dentro de una matriz de poliéster, el resto polar no reactivo se encuentra dentro del alcance de la invención.

15 El resto polar produce una compatibilización física del copolímero/oligómero agente de eliminación con el polímero de matriz. Por compatibilización se entiende que la combinación presentará una transparencia mejorada (menor turbidez) con respecto a un sistema que no contiene tal resto polar. Se cree que la baja turbidez se debe a una mejor dispersión del polímero agente de eliminación en la matriz, en forma de partículas más pequeñas que producen menos dispersión de la luz. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que los restos polares ayudan a reducir la tensión interfacial entre el polímero agente de eliminación y el polímero de matriz en la combinación. Los restos polares contienen amidas con sustituyentes que contienen grupos aromáticos tal como se reivindica.

20 Los copolímeros/cooligómeros agentes de eliminación descritos anteriormente pueden contener otros comonomeros para modificar sus índices de refracción. Tales comonomeros tienen mayores índices de refracción que los comonomeros alifáticos empleados, aumentando el índice de refracción promedio de los copolímeros/cooligómeros de eliminación. El mayor índice de refracción del polímero agente de eliminación produce una mejor coincidencia con el índice de refracción del polímero de matriz, contribuyendo a una mejor transparencia de las combinaciones y de los productos producidos con ellas, como botellas y películas. Los comonomeros que contienen anillos aromáticos, anillos heteroaromáticos, azufre y/o halógenos, entre otros, serían típicos para esta aplicación. Un comonomero preferido sería el estireno.

25 Los copolímeros/cooligómeros de esta invención pueden producirse mediante polimerización directa de los comonomeros apropiados (por ejemplo, butadieno (BD) + estireno + acrilamida con un sustituyente N-aromático o N-bencílico), cuya polimerización se conoce bien en la técnica.

30 Los copolímeros/cooligómeros de esta invención también pueden producirse mediante modificación de los copolímeros o cooligómeros preparados anteriormente. Por ejemplo, un copolímero o cooligómero compuesto por BD + estireno + anhídrido maleico (MA) (injetado o copolimerizado) puede modificarse haciendo reaccionar las moléculas apropiadas con el resto MA (por ejemplo, aminas con diferentes sustituyentes). Otro ejemplo es la reacción del copolímero BD/estireno/MA con p-aminobenzamida, formándose la imida correspondiente. Los grupos laterales formados son tanto una imida como una amida, de alta polaridad, que contribuyen a la compatibilización del material agente de eliminación con el polímero de matriz (por ejemplo, PET).

35 La cantidad del copolímero u oligómero modificado está en el intervalo del 0,1 al 5 por ciento en peso de la composición total. Una composición más útil está en el intervalo del 0,15 al 1,5 por ciento en peso de la composición total. Una cantidad incluso más útil está en el intervalo del 0,15 al 1,25 por ciento en peso de la composición total.

40 La composición se produce mezclando en estado fundido el polímero de matriz, por ejemplo PET, el catalizador y el copolímero u oligómero especialmente modificado. Normalmente esto se lleva a cabo en una extrusora, a o por encima del punto de fusión del polímero de matriz. La composición puede granularse o producirse directamente para dar un artículo tal como una preforma.

Parte experimental

45 Se sometieron a prueba diferentes oligómeros de polibutadieno (denominados en el presente documento PBD) como agentes de eliminación de oxígeno, en combinación con catalizadores de metal de transición (Co y Mn). Se combinaron las mezclas madre de las sales metálicas y los PBD con gránulos de PET de calidad para botellas comerciales, nominalmente de 0,8 dl/g de VI, y se alimentó la mezcla a una máquina de inyección para producir preformas de 28 g. Luego se moldearon por soplado las preformas para dar botellas de 500 ml, que se analizaron mediante mediciones de turbidez y análisis de barrera al O₂ de Fibox.

50 Los PBD pueden ser o bien homopolímeros de butadieno (BD) (sólo BD en la cadena principal) o bien copolímeros (que contienen, por ejemplo, estireno como comonomero), sin ningún resto polar adicional. La tabla 1 presenta algunas características de tales PBD de control empleados en este estudio.

65

Tabla 1 - PBD no funcionalizado

Nombre de producto	Mn	Contenido en estireno (%)	Proveedor
Ricon 181	3200	20-30	Sartomer
Ricon 131	4500	0	Sartomer

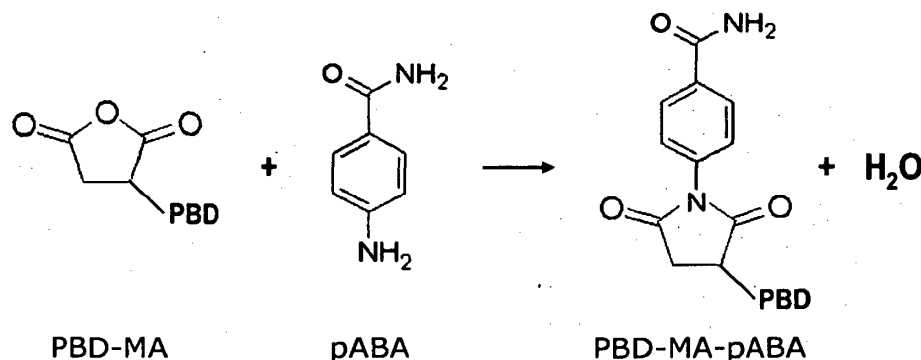
Adicionalmente, estos PBD pueden contener un resto injertado que tiene al menos un grupo funcional reactivo, normalmente obtenido mediante la reacción de los PBD con anhídrido maleico (MA) u otros comonómeros insaturados.

5 La tabla 2 presenta las características de algunos PBD que se hicieron reaccionar con el MA empleado en este estudio.

Tabla 2 - Anhídrido maleico + PBD

Nombre de producto	Mn	Cadena/grupos anhídrido promedio	Contenido en estireno (%)	Proveedor
Ricon 131MA5	4700	2	0	Sartomer
Ricon 131MA10	5000	5	0	Sartomer
Ricon 184MA6	9100	6	17-27	Sartomer

10 Se modificó el control de PBD-MA a través de la reacción de PBD-MA con p-aminobenzamida (pABA), formándose una imida cíclica, tal como se muestra en la reacción a continuación. En la reacción, el PBD-MA es el copolímero u oligómero con al menos un comonómero que contiene carbonos alílicos. La imida cíclica que se surge de la reacción de la pABA con el PBD-MA es el resto no reactivo, polar. El compuesto que resulta de la reacción es un ejemplo del tipo de agente de eliminación de oxígeno de la invención.



20 Los productos se denominaron genéricamente "PBD-MA"-pABA, con la expresión "PBD-MA" remplazada por el código comercial del oligómero empleado. Se emplearon cantidades estequiométricas de pABA, en comparación con los grupos MA. Así, por ejemplo, 184MA6-pABA es el producto obtenido a partir de la reacción de Ricon 184MA6 con cantidades estequiométricas de pABA.

25 La figura 1 muestra los resultados de turbidez de botella obtenidos con diferentes PBD a una concentración del 0,5% en peso en ClearTuf Turbo LT, un PET comercial de calidad para botellas fabricado por M&G. Las botellas obtenidas con los PBD no funcionalizados, Ricon 131 (homopolímero de PBD) y Ricon 181 (copolímero de PBD/estireno) son claramente muy turbias. Esto se debe seguramente a la escasa dispersión de estos PBD apolares en el PET.

30 La figura 1 también muestra que el injerto de MA en PBD reduce la turbidez de botella. La reducción de la turbidez es una función de la cantidad de MA. Merece la pena mencionar que las botellas producidas con Ricon 131MA5 son considerablemente más turbias que las producidas con Ricon 131MA10, debido al aumento de la compatibilización a través de reacciones químicas.

35 De manera interesante, las botellas producidas con PBD-MA-pABA tuvieron baja turbidez y eran al menos tan buenas como las producidas con PBD-MA (o ligeramente mejores), tal como se observa en la figura 1. Así, la compatibilización física en este caso era al menos tan eficaz como los mejores casos sometidos a prueba con compatibilización química.

40 En los experimentos, los PBD que contenían estireno como comonómero produjeron botellas con menor turbidez.

La figura 2 muestra las cantidades de entrada de oxígeno basándose en el método de análisis de Fibox para diferentes PBD. Resulta fácilmente evidente que los PBD no funcionalizados (Ricon 131 y 181) no eran activos como

sustratos de agente de eliminación de O_2 , mientras que los que contenían o bien MA o bien MA-pABA eran bastante activos, indicando por tanto que esos grupos polares son favorables para la oxidación de estos PBD. También se demuestra que el Mn puede ser un catalizador activo, aunque ligeramente menos activo que el Co (compárense las muestras de 184MA6-pABA + Co con las de 184MA6 - pABA + Mn).

- 5 Los PBD que contenían estireno eran menos activos que los que contenían sólo BD en la cadena principal. Se esperaba esto, ya que los polímeros de BD son en general más oxidables que los polímeros de estireno.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- 5 - un primer compuesto que es un polímero de matriz seleccionado del grupo que consiste en poliésteres y náilonés,
- un segundo compuesto que es un catalizador de oxidación, que se selecciona del grupo que consiste en compuestos de metal de transición, cualquier molécula que contiene una N-hidroxiimida cíclica y sus derivados y combinaciones,

10 - un tercer compuesto en el intervalo del 0,1 al 5% en peso de la composición total, que es un copolímero o cooligómero que comprende al menos un comonomero que contiene carbonos alílicos y al menos un resto "no reactivo" polar;

15 en la que dicho al menos un comonomero que contiene carbonos alílicos es isopreno o butadieno, y en la que el resto polar no reactivo se deriva de p-aminobenzamida, y el resto "no reactivo" polar es uno en el que no se detecta reacción con el polímero de matriz de poliéster usando análisis mediante IR tras haberse combinado en estado fundido 7 partes del compuesto con el resto polar en una cámara de mezclado con 93 partes del polímero de matriz de poliéster bajo nitrógeno durante un periodo de 2 minutos a una temperatura 15°C mayor que el punto de fusión del polímero de matriz sin el catalizador de oxidación.

20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el catalizador de oxidación se selecciona del grupo que consiste en compuestos de cobalto, compuestos de manganeso, N-hidroxiimida y otras moléculas que contienen una N-hidroxiimida cíclica y sus derivados y combinaciones de los mismos.

25 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el polímero de matriz es un poliéster seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) y copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

30 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero de matriz es un poliéster cristizable.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho tercer compuesto es un polibutadieno-anhídrido maleico modificado mediante reacción con p-aminobenzamida.

35 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el tercer compuesto comprende unidades de estireno.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el nailon es MXD6.

40 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho tercer compuesto está presente en el intervalo del 0,15 al 1,5%, preferiblemente del 0,15 al 1,25%, en peso de la composición total.

9. Preforma que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

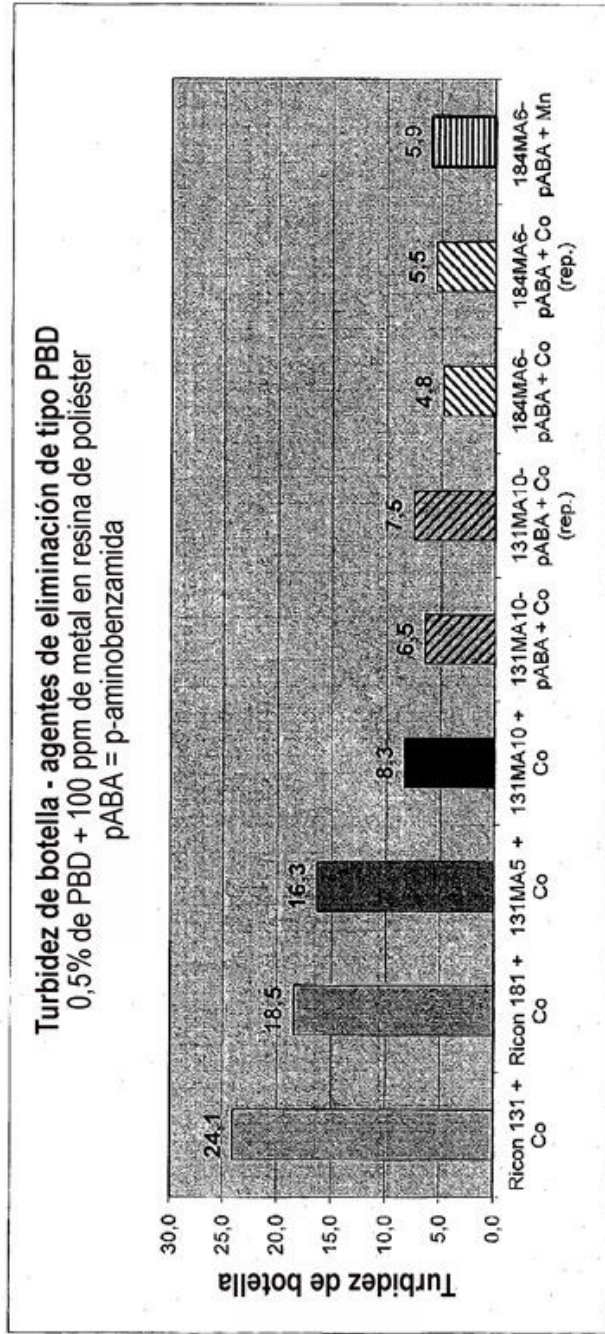


FIG - 1

Resultados de Fibox
Comparación de PBD-MA, PBD-pABA y PBD no funcionalizado
 Catalisis mediante 100 ppm de Co o Mn
 0,5% de PBD en poliéster

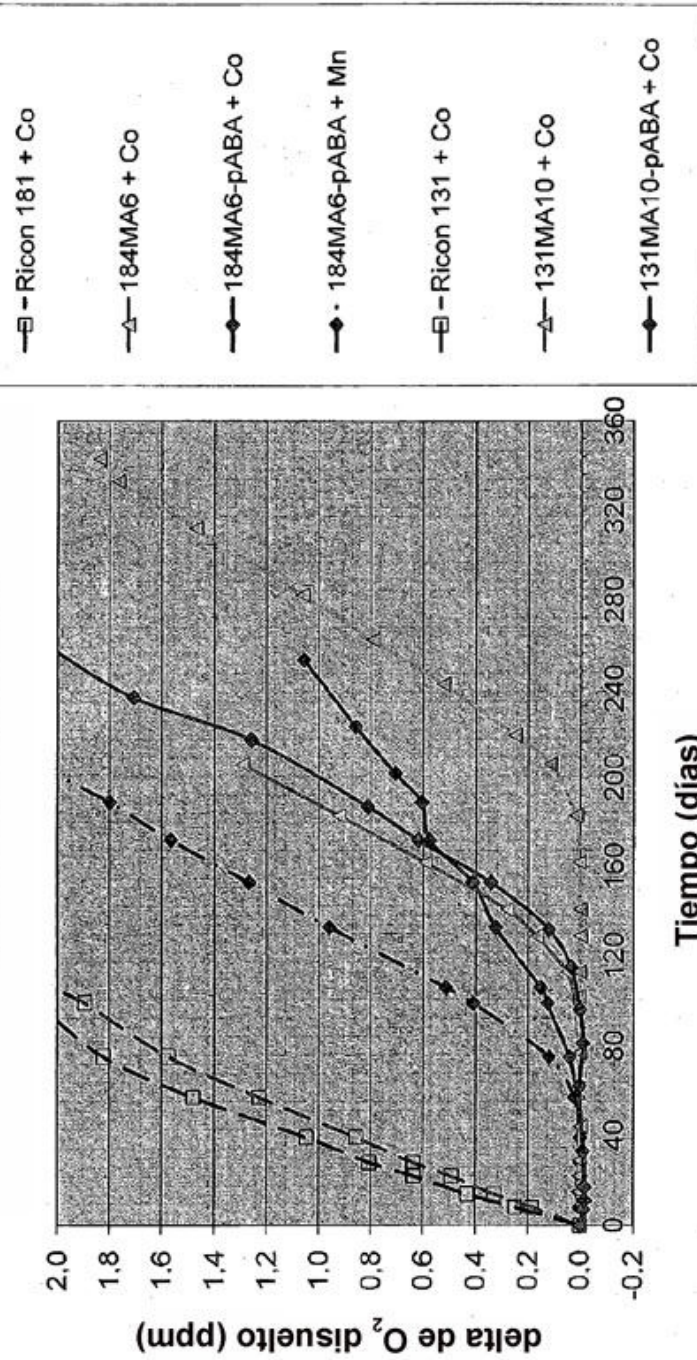


FIG - 2