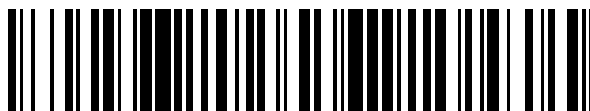


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 588**

51 Int. Cl.:

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2013 PCT/EP2013/002723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044366**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2013 E 13759985 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2898012**

54 Título: **Material de plástico que elimina oxígeno**

30 Prioridad:

18.09.2012 EP 12006550

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

03.11.2017

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz , CH

72 Inventor/es:

FAVA, 'FLAVIO;
MARSON, ANGELICA;
STEFFANUT, PASCAL y
JOHANN, LAURE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 640 588 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

Material de plástico que elimina oxígeno

5 La presente invención se refiere a materiales de plástico de barrera al oxígeno que comprenden un polímero orgánico y un eliminador de oxígeno para potenciar la calidad y estabilidad en almacén de productos sensibles al oxígeno en aplicaciones de envasado. Estos materiales de plástico de barrera al oxígeno pueden procesarse en recipientes rígidos mono- y multicapa o películas flexibles para conferir propiedades de barrera al oxígeno con una claridad potenciada en comparación con otras composiciones de barrera al oxígeno conocidas en la técnica.

10 Además, la presente invención se refiere al uso de composiciones de barrera al oxígeno en el envasado de alimentos, bebidas y farmacéutico y a material de plástico y artículos que comprenden dichas composiciones de barrera al oxígeno.

15 Para los fines de la invención, mezclas madre (MM) son composiciones que comprenden un vehículo polimérico o un vehículo líquido y un aditivo, donde el aditivo está presente en la mezcla madre en concentraciones más altas que en la aplicación final o en el artículo final, y el vehículo no tiene que ser el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final. Concentraciones preferidas de los aditivos en una mezcla madre oscilan preferentemente del 0,5 al 90 % en peso, más preferentemente del 1 al 80 % en peso, el % en peso basado en cada caso en el peso total de la mezcla madre.

20 Para los fines de la invención, compuestos (CO) son composiciones que comprenden un polímero orgánico y un aditivo, donde el aditivo está presente en el compuesto en la concentración deseada para la aplicación final o para el artículo final, y el polímero orgánico es el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final, de manera que el compuesto se lleva simplemente a la forma deseada de aplicación final o del artículo final por medio de un proceso de moldeo físico. El envasado de productos de cuidado personal, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales y de alimentos y bebidas requiere alta propiedades de barrera al oxígeno para preservar la frescura y calidad de los contenidos envasados. Los recipientes hechos de materiales tradicionales como vidrio y metal proporcionan una excelente barrera tanto a la salida de sustancias del recipiente como a la entrada de sustancias del entorno.

25 En la mayoría de los casos, la permeación de los gases a través del recipiente de vidrio o metal es despreciable. Sin embargo, debido a las ventajas de costes posiblemente más bajos y funcionales (tales como termosellado, capacidad para ser calentados en microondas, propiedades ópticas, peso ligero, reducción de la rotura y tamaños y formas ilimitados) con respecto a materiales tales como el vidrio y el metal, ha habido un aumento en el uso de materiales de plástico en el envasado en los últimos años. El material polimérico comúnmente usado en las aplicaciones de envasado son resina de poli(tereftalato de etileno) (PET) y poliolefinas. Tanto el PET como las poliolefinas tienen varias propiedades ventajosas para su uso en aplicaciones de envasado, pero no poseen las propiedades de barrera a los gases que se requieren o desean en muchas aplicaciones sensibles al oxígeno.

Se han propuesto varias soluciones para vencer los problemas de barrera asociados a los recipientes de plástico.

35 La industria del embalaje ha desarrollado, por ejemplo, estructuras multicapa que comprenden capas de polímero mixtas. Estos recipientes de envasado laminados ofrecen propiedades de barrera mejoradas que se aproximan, pero no comparables, a las del vidrio y el acero, mientras que sacrifican muchos de los beneficios del reciclaje asociados a recipientes de una sola capa tales como botellas de PET, poli(naftalato de etileno) (PEN) o poliolefinas. Además, dependiendo de las mezclas de polímeros, copolímeros, mezclas usadas en las diversas capas, la claridad del recipiente se reduce frecuentemente sustancialmente. El mantener el equilibrio apropiado de capacidad de reciclaje, propiedades de barrera y claridad es el más crítico en las aplicaciones para botellas.

40 Es común el uso de botellas multicapa que contienen una capa interna, algunas veces intercalada, de un material de polímero de alta barrera en comparación con las capas de polímero externo. Normalmente, la capa central es un polímero de alta barrera que ralentiza la permeabilidad del oxígeno a través de la pared del recipiente. Un sistema tal se clasificaría como una barrera pasiva. Ejemplos de tales polímeros de alta barrera incluyen etileno-alcohol vinílico (EVOH) y poliamidas, preferentemente una poliamida parcialmente aromática que contiene grupos meta-xilileno, tales como poli(m-xilileno-adipamida), MXD6. Una construcción común para tales estructuras multicapa comprendería capas internas y externas de PET con una capa central de una poliamida, o capas internas y externas de poliolefina con una capa central de polímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

50 Una de las ventajas del uso de polímeros tales como EVOH, en lugar de otros materiales que confieren propiedades de barrera al oxígeno tales como una delgada lámina de metal o capas depositadas por vapor de óxidos inorgánicos, es que están disponibles técnicas de procesamiento de polímeros tales como extrusión, moldeo por inyección, soplado de películas. Sin embargo, EVOH padece el inconveniente de ser sensible al agua y para mantener sus propiedades de barrera al oxígeno es normalmente necesario recubrirlo o laminarlo con materiales de barrera a la humedad tales como poliolefinas.

55 MXD6 tiene excelente propiedad de barrera a los gases y mejor estabilidad térmica durante la fusión que otras resinas de barrera a los gases. Puede co-extruirse o moldearse por co-inyección con una resina termoplástica tal

como poli(tereftalato de etileno) (PET) y polipropileno, y se han hecho esfuerzos positivos para utilizarlo como una capa de barrera a los gases de estructuras multicapa. Sin embargo, en recipientes multicapa producidos usando nailon MXD6, frecuentemente se observan irregularidad del espesor y blanqueamiento, y es muy difícil de obtener recipientes multicapa que sean satisfactorios en aplicaciones prácticas con respecto a la forma, propiedad de barrera a los gases y transparencia.

Por tanto, el diseño de estructuras multicapa del tipo descrito anteriormente implica elevada complejidad del proceso de fabricación. En particular, las capas individuales de dichas estructuras multicapa tienen que ensamblarse de tal manera que se prevengan problemas como la separación de las capas individuales (deslaminación) durante el uso del artículo.

También son comercialmente viables mezclas de polímeros de baja permeabilidad a los gases, tales como MXD6, directamente en disoluciones de poliésteres, aunque los artículos monocapa correspondientes dan rápidamente lugar a la formación de turbidez debido a los dominios de MXD6 incompatibles en la matriz de PET. La turbidez se ha observado particularmente en películas biaxialmente orientadas y en botellas estiradas y sopladas. La incompatibilidad de PET y MXD6 produce grandes partículas de MXD6 que pueden eficazmente dispersar la luz. Se han realizado varios enfoques para reducir la formación de turbidez en mezclas de PET/MXD6. Por ejemplo, el uso de compatibilizadores reduce el tamaño de partícula al nivel submicrométrico, produciendo así recipientes con resistencia a la deslaminación por impacto, adhesión, color y transparencia enormemente mejorados.

El documento US 6346307 desvela el uso de un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico para reducir el tamaño de dominios dispersos de una mezcla de MXD6 en PET.

El documento US 6444283 desvela que las poliamidas MXD6 de bajo peso molecular tienen turbidez más baja que el MXD6 de peso molecular más alto cuando se combina con PET.

El documento US 4957980 desvela el uso de copoliésteres injertados con anhídrido maleico para compatibilizar las mezclas de poliéster-MXD6.

Para reducir adicionalmente la entrada de oxígeno en el contenido del envase, pueden añadirse pequeñas cantidades de sales de metal de transición a las mezclas de PET/poliamida para catalizar y promover activamente la oxidación del polímero de poliamida, potenciándose así además las características de barrera al oxígeno del envase. Este método proporciona la oportunidad de eliminar el oxígeno no deseado de la cavidad del envase que puede haber sido involuntariamente introducido durante el envasado o llenado. El método para proporcionar propiedades de barrera al oxígeno donde una sustancia consume o reacciona con el oxígeno se conoce como una barrera de oxígeno reactiva y se diferencia de las barreras de oxígeno pasivas que intentan sellar herméticamente un producto lejos del oxígeno mediante el enfoque pasivo.

Los documentos US 5021515A, US 5639815A y US 5955527A desvelan el uso de una sal de cobalto como el catalizador de metal de transición preferido y MXD6 como la poliamida preferida. Se menciona que las propiedades de eliminación de las composiciones no surgen inmediatamente después de la mezcla, sino solo después del envejecimiento. No hay datos sobre la turbidez de las mezclas de poliamida.

El documento EP1663630B1 desvela el uso de ácido 5-sodiosulfoisoftálico o ácido 5-cincsulfoisoftálico, o sus ésteres de dialquilo, como compatibilizadores iónicos de mezclas de poliéster, poliamida parcialmente aromática y sales de cobalto.

Aparte de las mezclas de PET/poliamida y la oxidación catalizada del polímero de poliamida por un catalizador de metal de transición, la incorporación en las paredes del recipiente de otras sustancias capaces de interceptar y eliminar el oxígeno a medida que intenta pasar a través de las paredes del recipiente es otro método para limitar la exposición al oxígeno.

Entre otras, las composiciones de eliminación de oxígeno que comprenden un hidrocarburo etilénicamente insaturado oxidable y un catalizador de metal de transición son soluciones viables muy conocidas. Los documentos US 5310497A, US 5211875A, US 5346644A y US 5350622A desvelan el uso de poli(1,2-butadienos) como los hidrocarburos etilénicamente insaturados; los documentos US 5021515A y US 5211875A desvelan el uso de un polímero oxidable tal como poliamida, poliisopreno, polibutadieno, o copolímeros de los mismos, específicamente copolímeros de bloque de los mismos, tales como estireno-butadieno.

El documento US 2002/016390 desvela una mezcla de estabilizador para poliolefinas que comprende un compuesto de amida impedido y una sal metálica que puede ser una sal inorgánica u orgánica de magnesio o cinc.

Dentro del alcance de la presente invención, composiciones preferidas comprenderían tanto una barrera pasiva como un eliminador de oxígeno activo para absorber oxígeno a una tasa más rápida que la permeabilidad del oxígeno a través de la pared del envase para la estabilidad en almacén planeada del producto envasado, mientras que tenga capacidad suficiente para eliminar el oxígeno de dentro del espacio de cabeza del envase, si fuera necesario. Adicionalmente, la estabilidad en almacén y los intervalos de renovación requieren que el eliminador de oxígeno deba producirse durante periodos prolongados de tiempo.

Más allá del puro rendimiento y la protección del producto envasado, el aspecto también es un elemento clave para la diferenciación de productos. La tendencia hacia materiales transparentes se ha vuelto crítica para la industria del envasado de alimentos en los últimos años y continúa acelerándose. En aquellas aplicaciones que requieren claridad, y particularmente para aplicaciones de poliéster, el artículo del envase debe tener propiedades ópticas que se aproximen a aquellas del polímero virgen. La visibilidad del producto es una poderosa herramienta, tanto funcionalmente como estéticamente. Permite que los consumidores finales vean fácilmente qué producto están comprando y comprobar su aspecto sin abrir el recipiente y permite a los fabricantes de producto inspeccionar fácilmente el producto envasado a través del uso de sistemas de visión, detectores de metales e inspección visual manual.

5
10
15
20

Como se ha mencionado, en capas de barrera de productos de envasado que están hechos de mezclas de materiales de eliminación de oxígeno con resinas tales como PET, la turbidez puede resultar de la inmiscibilidad de los materiales de eliminación con el polímero de base, la incapacidad para crear por mezcla mecánica dominios de fases dispersas que son lo suficientemente pequeños como para no interferir con el paso de la luz, y la influencia adversa del material de eliminación sobre el comportamiento de cristalización de la resina de base de PET. Un enfoque para minimizar tal turbidez es la cuidadosa selección de resina de base para mejorar la dispersabilidad del material de eliminación y así reducir, pero no eliminar sustancialmente, la turbidez; y para minimizar el efecto de cristalización adversa. Este enfoque puede limitar la elección de la resina de polímero de base. Otro enfoque es usar composiciones que sirven de compatibilizadores para reducir la turbidez. Estos enfoques añaden coste a la capa de barrera y el compatibilizador añade un material adicional que debe evaluarse para su idoneidad para el contacto con el alimento. Así, existe la necesidad de materiales de plástico mejorados que proporcionen alta capacidad de eliminación de oxígeno y sean sustancialmente transparentes.

25

Finalmente, los recipientes de paredes delgadas preferidos deben ser adecuados para el reciclaje con otros artículos de poliéster o poliolefina. Con el fin de ser significativo, el reciclaje debe realizarse sin la necesidad de ningún procesamiento físico especial tal como deslaminación o la necesidad de algún procesamiento químico especial tal como despolimerización.

30

En resumen, se han hecho varios intentos para preparar artículos de barrera y/o eliminación de oxígeno. Ha habido numerosos enfoques que implican el uso de estructuras laminadas, y otros que implican la incorporación de polvos inorgánicos, sales y/o compuestos oxidables de sacrificio. La mayoría de estos sistemas tienen al menos una o varias desventajas que incluyen propiedades de procesamiento malas, captación de oxígeno insuficiente y largos periodos de inducción, y la mayoría de ellos también padecen mala claridad y falta de reciclabilidad.

35

Existe una necesidad de composiciones de barrera a los gases mejoradas, métodos para la producción de dichas composiciones, y métodos de uso de las composiciones en productos de envasado que cumplan todos los requisitos como se han citado anteriormente, específicamente la necesidad de artículos y recipientes transparentes, reciclables, de paredes delgadas, con excelentes propiedades de eliminación de oxígeno.

40

En particular, se desearía obtener composiciones de poliéster de barrera a los gases que pudieran ser estiradas y sopladas por inyección como recipientes monocapa con turbidez reducida. Esto se requiere particularmente para recipientes que requieren una larga estabilidad en almacén, tales como cerveza y otros materiales sensibles al oxígeno.

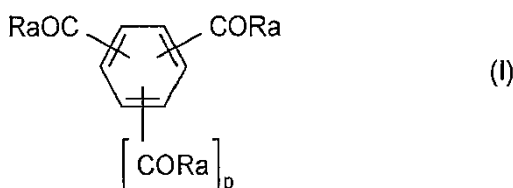
45

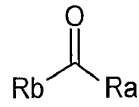
Sorprendentemente, se ha encontrado que el objetivo de la invención puede lograrse usando aditivos particulares como eliminadores de oxígeno en ciertos materiales de plástico como se especifica en lo sucesivo.

Por tanto, la presente invención proporciona el uso de un aditivo como eliminador de oxígeno en un material de plástico, en el que

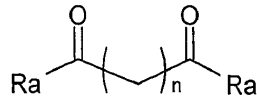
(a) el material de plástico es un poliéster, una poliolefina, un copolímero de poliolefina o un poliestireno, y el aditivo es (b) y opcionalmente (c):

45 (b) un compuesto de fórmula (I), (1), (2), (5), (8), (9) y/o (10)

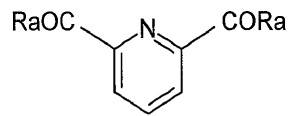




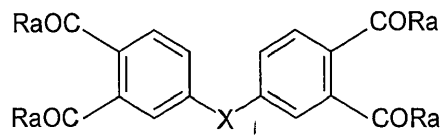
Fórmula (1)



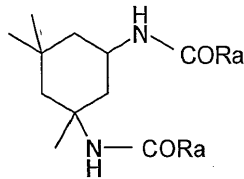
Fórmula (2)



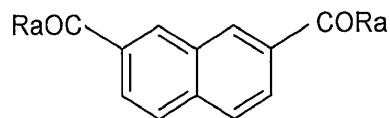
Fórmula (5)



Fórmula (8)



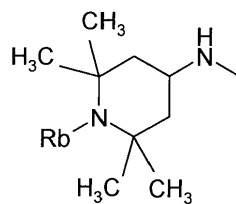
Fórmula (9)



Fórmula (10)

donde

cada Ra puede ser igual o diferente y representa independientemente un grupo seleccionado de los restos de fórmula (A)



Fórmula (A)

en la que Rb está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -CO-alquilo C₁₋₄;
p es el número 0, 1 o 2;

X en la fórmula (8) está seleccionado de C(CH₃)₂, S=O, C=O, SO₂;

n es un número de 1 a 20;

(c) un catalizador de metal de transición, seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, manganeso, cobalto y cobre.

5 Apropriadamente, el material de plástico es o es parte de un artículo de envasado, o es una mezcla madre MM o un compuesto CO que puede procesarse en un material de envasado.

Eliminador de oxígeno, en el sentido de la presente invención, se refiere a la reducción o eliminación del oxígeno no deseado de la cavidad del envase proporcionando una sustancia que reacciona con, absorbe y/o consume oxígeno. Esto se conoce como una barrera al oxígeno activa y se diferencia de las barreras al oxígeno pasivas, que intentan sellar herméticamente un producto lejos del oxígeno.

10 Preferentemente, el aditivo (b) se usa en una cantidad del 0,001 al 5 %, más preferentemente 0,01 a 1,5 %, lo más preferentemente 0,05 al 1 %, en peso, basado en el peso total del material de plástico del artículo de envasado y el (los) aditivo(s).

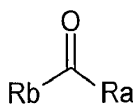
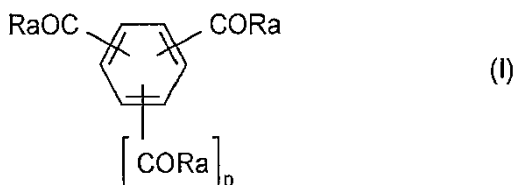
15 El catalizador de metal de transición c) se usa en una cantidad del 0 al 1 %, preferentemente 0,001 al 1 %, más preferentemente 0,01 al 0,5 %, en peso, basado en el peso total del material de plástico del artículo de envasado y el (los) aditivo(s).

20 La presente invención proporciona además un método para proporcionar una barrera al oxígeno activa en un material de plástico de un artículo de envasado que comprende incorporar una cantidad eficaz de un aditivo b) y opcionalmente c), como se ha especificado anteriormente, en un material de plástico que es un poliéster, una poliolefina, un copolímero de poliolefina o un poliestireno.

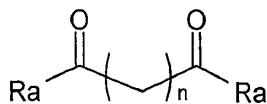
La presente invención proporciona además una composición Z que comprende los componentes A, B y C,

siendo el componente A un material de plástico seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliolefinas, un copolímero de poliolefina y poliestirenos;

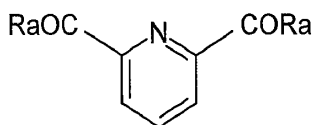
25 siendo el componente B un aditivo seleccionado de los compuestos representados por la fórmula (I), (1), (2), (5), (8), (9) y/o (10)



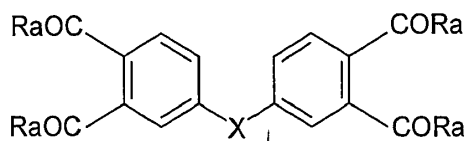
Fórmula (1)



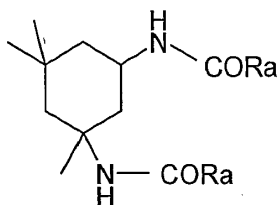
Fórmula (2)



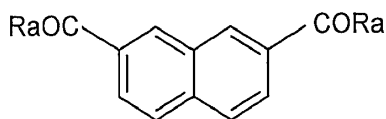
Fórmula (5)



Fórmula (8)



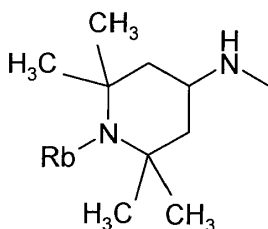
Fórmula (9)



Fórmula (10)

donde

- 5 cada Ra puede ser igual o diferente y representa independientemente un grupo seleccionado de los restos de fórmula (A)



Fórmula (A)

en la que Rb está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -CO-alquilo C₁₋₄; p es el número 0, 1 o 2;

- 10 X en la fórmula (8) está seleccionado de C(CH₃)₂, S=O, C=O, SO₂ ;

n es un número de 1 a 20;

y

siendo el componente C un catalizador de metal de transición, seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, manganeso, cobalto y cobre.

- 15 Materiales de plástico preferidos, es decir, componente A o material de plástico a) dentro del significado de la invención, son poliésteres.

Los poliésteres de la presente invención son termoplásticos. Los valores de viscosidad intrínseca de los poliésteres se exponen en unidades de dl/g, como se calcula a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60/40 en peso/peso de fenol/tetracloroetano. La viscosidad intrínseca de los poliésteres oscila preferentemente de aproximadamente 0,55 a aproximadamente 1,14 dl/g. Poliésteres preferidos son los resultantes de la reacción de condensación de ácidos dibásicos y glicoles.

- 25 Normalmente, el ácido dibásico comprende un ácido dibásico aromático, o éster o anhídrido del mismo, y está seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico, ácido difenoxietano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, y mezclas de los mismos. El ácido dibásico también

5 puede ser un ácido dibásico alifático o anhídrido, tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido decano-1,10-dicarboxílico, ácido fumárico, anhídrido succínico, ácido succínico, ácido ciclohexanodiacético, ácido glutárico, ácido azelaico, y mezclas de los mismos. También pueden usarse otros ácidos dibásicos aromáticos y alifáticos conocidos para los expertos en la materia. Más preferentemente, el ácido dibásico comprende un ácido dibásico aromático, que comprende opcionalmente además hasta aproximadamente el 20 % en peso del componente de ácido dibásico, de un ácido dibásico alifático.

10 Preferentemente, el componente de glicol o diol del poliéster está seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, dietilenglicol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, neopentilglicol, un politetrametilenglicol, 1,6-hexilenglicol, pentano-1,5-diol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxi-etoxi)benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano, 1,4-dihidroximetil-ciclohexano, y mezclas de los mismos. Glicoles adicionales conocidos para los expertos en la materia también pueden usarse como el componente de glicol del poliéster.

15 Dos poliésteres preferidos son poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN). PET y PEN pueden ser homopolímeros, o copolímeros que contienen además hasta el 10 por ciento en moles de un ácido dibásico diferente del ácido tereftálico o un ácido naftalenodicarboxílico, y/o hasta el 10 por ciento en moles de un glicol diferente de etilenglicol.

20 PEN está seleccionado preferentemente del grupo que consiste en poli(naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno), poli(naftaleno-1,4-dicarboxilato de etileno), poli(naftaleno-1,6-dicarboxilato de etileno), poli(naftaleno-1,8-dicarboxilato de etileno) y poli(naftaleno-2,3-dicarboxilato de etileno). Más preferentemente, PEN es poli(naftaleno-2,3-dicarboxilato de etileno).

25 Más preferentemente, el material de plástico está seleccionado del grupo que consiste en PET, por ejemplo PET virgen de calidad para botella y PET post-consumo (PC-PET), copolímero de ciclohexanodimetanol/PET (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), y mezclas de los mismos.

También son materiales de plástico preferidos el poliéster biodegradable, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en PLA (ácido poliláctico), policaprolactonas (PCL) y polihidroxibutiratos (PHB); y poliésteres de base biológica, que se derivan de recursos renovables tales como maíz y caña de azúcar y los subproductos asociados a su cosecha y procesamiento, pero no son biodegradables.

30 Poliolefinas y copolímeros de poliolefina preferidos, es decir, componente A o material de plástico a) dentro del significado de la invención, son poliolefinas termoplásticas conocidas en la técnica y están seleccionadas del grupo que consiste en

35 - polietileno (PE), seleccionado preferentemente del grupo que consiste en polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad metaloceno (mLDPE) y polietileno de baja densidad lineal metaloceno (mLLDPE),

- polipropileno (PP), seleccionado preferentemente del grupo que consiste en homopolímero de polipropileno (PPH), copolímero al azar de polipropileno (PP-R) y copolímeros de bloque de polipropileno (PP-bloque-COPO),

40 - copolímeros de PE, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y acrilato de metilo (EMA), copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA), copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA) y copolímeros de cicloolefina (COC),

- poliestireno de uso general (GPPS) y poliestireno de alto impacto (HIPS); más preferentemente de

- polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE)

- homopolímero de polipropileno (PPH),

45 - poliestireno de uso general (GPPS).

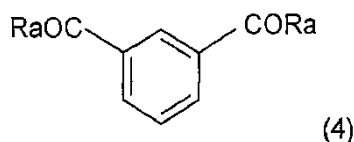
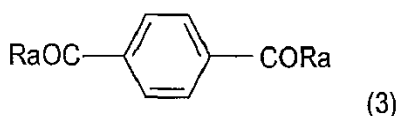
50 Poliestirenos preferidos, es decir, componente A o material de plástico a) dentro del significado de la invención, pueden ser un homopolímero de estireno, un homopolímero de alquilestireno, preferentemente un homopolímero de alquil C₁-C₄-estireno, por ejemplo homopolímero de α-metilestireno; un copolímero de estireno, especialmente un poliestireno de alto impacto (HIPS). Los poliestirenos de alto impacto (HIPS) se preparan generalmente por polimerización injertando mezclas de estireno y opcionalmente de uno o más monómeros de vinilo copolimerizables, preferentemente mezclas de estireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, haloestirenos, vinilalquilbencenos, tales como viniltolueno, vinilxileno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de alquilo inferior de ácido metacrílico, en presencia de un tronco de polímero gomoso que comprende copolímeros elegidos de polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de estireno-dieno gomosos, caucho acrílico, caucho de nitrilo y cauchos olefínicos, tales como caucho

de monómero de propileno-dieno (PDM) y caucho de propileno (PR). En el poliestireno de alto impacto, el tronco de polímero gomoso normalmente constituye del 5 al 80 % en peso, preferentemente 5 al 50 % en peso, del peso total del polímero injertado.

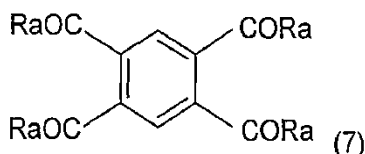
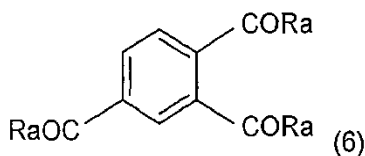
5 La densidad preferida del componente P es de 1,0 a 1,1 g/cm³, más preferentemente de 1,02 a 1,06 g/cm³, incluso más preferentemente de 1,03 a 1,05 g/cm³. Poliestirenos preferidos son poliestirenos con un MFR a 200 °C/5 kg según ISO 1133 de 0,1 a 300 g/10 min, más preferentemente de 1 a 200 g/10 min, incluso más preferentemente de 5 a 100 g/10 min, especialmente de 10 a 50 g/10 min, más especialmente de 15 a 35 g/10 min, en particular de 20 a 25 g/10 min.

10 El componente B o aditivo b) preferido es cualquier compuesto que tenga una subestructura resultante de una combinación de un resto representado por las fórmulas anteriores (1) a (10) con un resto Ra como se representa por la fórmula (A).

Realizaciones preferidas de fórmula (I) son las fórmulas



15



en las que cada Ra también dentro de una fórmula puede ser igual o diferente.

20 En relación con dichas fórmulas (1) a (10), un grupo alquilo C₁₋₆ como se representa por Rb es preferentemente un grupo seleccionado de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, 1,1,2-trimetilpropilo y 1,2,2-trimetilpropilo.

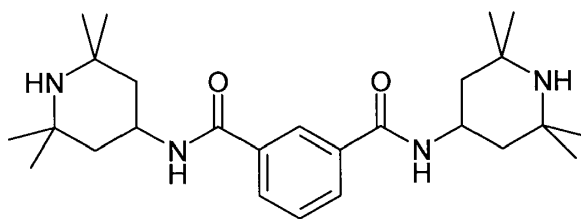
25 Un grupo alcoxi C₁₋₆, como se representa por Rb, es preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆ como se ha descrito anteriormente en este documento que está unido al átomo de nitrógeno del resto representado por R^a por medio de un átomo de oxígeno.

Un grupo -CO-alquilo C₁₋₄, como se representa por Rb, es preferentemente un grupo alquilo C₁₋₄ como se ha descrito anteriormente en este documento que está unido al átomo de nitrógeno del resto representado por Ra por medio de un grupo -CO-.

30 En una realización preferida de la presente invención, el aditivo b) o componente B es un compuesto que contiene la subestructura representada por la fórmula (3) o (4) anterior, en la que Ra es independientemente un resto seleccionado de la fórmula (A) anterior, en la que Rb está seleccionado de hidrógeno, metilo, etilo, metil-CO- y etil-CO-.

35 En una realización más preferida, el aditivo b) o componente B es un compuesto que contiene la subestructura representada por la fórmula (4) anterior, en la que ambos Ra son un resto representado por la fórmula (A) anterior, en la que Rb está seleccionado de hidrógeno, metilo, etilo, metil-CO- y etil-CO-.

Un aditivo b) o componente B particularmente preferido es un compuesto que contiene la subestructura representada por la fórmula anterior (4), en la que ambos Ra son un resto representado por la fórmula (A) anterior, en la que Rb es hidrógeno, es decir, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,3-bencenodocarboxamida (fórmula 4a) Dicho aditivo de fórmula (4a) está disponible con el nombre comercial Nylostab[®]-SEED[®] de Clariant.



Fórmula (4a)

El aditivo c) o componente C, dentro del significado de la invención, es un catalizador de metal de transición que inicia y acelera la velocidad de eliminador de oxígeno. El mecanismo por el que este metal de transición funciona no es seguro. El catalizador puede o puede no ser consumido en la reacción de eliminación de oxígeno, o si se consume, puede solo ser consumido temporalmente convirtiéndolo de nuevo en un estado catalíticamente activo.

5 Más preferentemente, el catalizador de metal de transición está en forma de una sal, con el metal de transición seleccionado de hierro, níquel, manganeso, cobalto y cobre. Metales adecuados y sus estados de oxidación incluyen, pero no se limitan a, manganeso II o III, hierro II o III, cobalto II o III, níquel II o III, cobre I o II. El estado de oxidación del metal cuando se introduce no necesita ser necesariamente aquél de la forma activa. El metal es más

10 preferentemente manganeso o cobalto; e incluso más preferentemente cobalto. Contraiones adecuados para el metal incluyen, pero no se limitan a, cloruro, acetato, acetilacetato, propionato, oleato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, octanoato, neodecanoato o naftenato.

La sal metálica también puede ser un ionómero, en cuyo caso se emplea un contraión polimérico. Tales ionómeros son muy conocidos en la técnica.

15 Incluso más preferentemente, la sal, el metal de transición y el contraión están tanto en conformidad con las reglamentaciones del país en materia de materiales de contacto para alimentos como, si es parte de un artículo de envasado, no presenta sustancialmente migración de la composición de eliminación de oxígeno a los contenidos envasados. Sales particularmente preferibles incluyen oleato de cobalto, propionato de cobalto, estearato de cobalto, y neodecanoato de cobalto.

20 Opcionalmente, la composición Z comprende una o más sustancias adicionales (componente D), que están seleccionadas del grupo que consiste en poliamidas alifáticas y poliamidas parcialmente aromáticas.

Las poliamidas alifáticas son poliamidas completamente alifáticas e incluyen un resto $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}-$ o un resto $-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}-$, en los que n, m y p son números enteros independientemente entre sí en el intervalo de 1 a 10, preferentemente de 4 a 6.

25 Preferentemente, las poliamidas alifáticas incluyen poli(hexametilen-adipamida), poli(caprolactama) y poli(hexametilen-adipamida)-co-caprolactama.

Especialmente, la poliamida alifática es poli(hexametilen-adipamida)-co-caprolactama.

La "poliamida parcialmente aromática" dentro del significado de la invención se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros o precursores aromáticos y no aromáticos. Preferentemente, las poliamidas parcialmente aromáticas

30 están seleccionadas del grupo que consiste en poliamidas formadas a partir de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, diácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono junto con meta- o para-xileno-diamina, 1,3- o 1,4-ciclohexano(bis)metilamina, diaminas alifáticas con 4 a 12 átomos de carbono, o aminoácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono, o a partir de lactamas con 6 a 12 átomos de carbono, en todas las posibles combinaciones, y a partir de otros diácidos formadores de poliamida generalmente conocidos y diaminas. Las

35 poliamidas parcialmente aromáticas también pueden contener pequeñas cantidades de comonómeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, u otros poliácidos formadores de poliamida y poliaminas conocidos en la técnica.

Más preferentemente, las poliamidas parcialmente aromáticas están seleccionadas del grupo que consiste en poli(m-xililen-adipamida), poli(hexametilen-isoftalamida), poli(hexametilen-adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametilen-adipamida-co-tereftalamida) y poli(hexametilen-isoftalamida-co-tereftalamida).

40

Incluso más preferentemente, la poliamida es poli(m-xililen-adipamida).

El peso molecular M_n de las poliamidas es deseablemente entre 1000 y 45000, preferentemente entre 2500 y 25000.

45 Opcionalmente, la composición Z comprende también una o más sustancias adicionales (componente E), que están seleccionadas del grupo que consiste en colorantes naturales derivados de plantas o animales y colorantes sintéticos, siendo los colorantes sintéticos preferidos colorantes y pigmentos orgánicos e inorgánicos sintéticos,

- pigmentos orgánicos sintéticos preferidos que son pigmentos azoicos o disazoicos, pigmentos azoicos o disazoicos de laca o pigmentos policíclicos, particularmente preferentemente pigmentos de ftalocianina, dicetopirrolpirrol, quinacridona, perileno, dioxazina, antraquinona, tioíndigo, diarilo o quinoftalona;
- 5 - pigmentos inorgánicos sintéticos preferidos que son óxidos metálicos, óxidos mixtos, sulfatos de aluminio, cromatos, polvos metálicos, pigmentos perlescentes (mica), colores luminiscentes, óxidos de titanio, pigmentos de cadmio y cobre, óxidos de hierro, negro de carbón, silicatos, titanatos de níquel, pigmentos de cobalto u óxidos de cromo;
- cargas y cargas nanométricas, preferentemente sílice, zeolitas, silicatos, particularmente preferentemente silicatos de aluminio, silicato de sodio, silicatos de calcio; caliza o talco; hidratos metálicos;
- 10 - auxiliares, preferentemente eliminadores de ácido, adyuvantes de procesamiento, agentes de acoplamiento, lubricantes, estearatos, agentes de expansión, alcoholes polihidroxilados, agentes de nucleación o antioxidantes, por ejemplo estearatos, u óxidos tales como óxido de magnesio;
- antioxidantes, preferentemente antioxidantes primarios o secundarios;
- agentes antiestáticos;
- 15 - compatibilizadores para mezclas de poliéster/poliamida;

absorbentes de UV, agentes antideslizantes, agentes antiempañantes, agentes anticondensación, estabilizadores de la suspensión, agentes antiapelmazantes, ceras, y una mezcla de estas sustancias.

Más preferentemente, el componente E está seleccionado del grupo que consiste en compatibilizadores para mezclas de poliéster-poliamida, si el material de plástico es un poliéster, absorbentes de UV, antioxidantes y colorantes.

Compatibilizadores preferidos incluyen, pero no se limitan a, ionómeros de poliéster, preferentemente ionómeros de PET, PET modificado con ácido isoftálico (IPA), PET modificado con ácido p-toluenosulfónico (pTSA), PET modificado con dianhídrido pirromelítico (PMDA) y PET modificado con anhídrido maleico. Otros compatibilizadores preferidos incluyen ionómero tipo poliolefina modificada con acrílico y resina epoxi de bisfenol A E-44 de bajo peso molecular que puede añadirse directamente a una mezcla de PET/poliamida. Además, puede añadirse anhídrido trimelítico (TMA) a la poliamida, transesterificarse, mezclarse con PET y luego acoplarse usando un acoplador bifuncional tal como, pero no se limita a, difenilmetano-4,4-diisocianato (MDI), difenilmetano-4,4-diisopropiluretano (DU) o bisoxazolona (BOX). Cuando se usan compatibilizadores, preferentemente mejoran una o más propiedades de las mezclas de poliamida/poliéster, incluyendo tales propiedades color, turbidez y adhesión entre una capa que comprende una mezcla y una capa que comprende poliéster.

Ionómeros de poliéster preferidos incluyen los desvelados en el documento US 6500895 B1. Los ionómeros de PET preferidos incluyen PET sulfonatado. Un compatibilizador de tipo PET modificado preferido es PET modificado con IPA.

Preferentemente, la composición Z contiene

35 del 14 al 99,887 % en peso de componente A;

del 0,01 al 70 % en peso de componente B;

del 0,003 al 15 % en peso de componente C;

del 0 al 80 % en peso de los componentes D y/o E;

40 estando basado el % en peso en cada caso en el peso total de la composición Z; y sumando siempre el porcentaje en peso de los componentes A, B, C y opcionalmente D y E el 100 %.

La composición Z puede ser una mezcla madre MM o un compuesto CO. La composición Z puede ser líquida o sólida a temperatura ambiente.

Preferentemente, en caso de que la composición Z sea una mezcla madre MM, la composición Z comprende

del 14 al 94 % en peso de componente A;

45 del 5 al 70 % en peso de componente B;

del 1 al 15 % en peso de componente C;

del 0 al 80 % en peso de una o más sustancias adicionales, preferentemente de componentes D y/o E;

más preferentemente

del 14 al 94 % en peso de componente A;

del 5 al 50 % en peso de componente B;

del 1 a 10 % en peso de componente C;

5 del 0 al 80 % en peso de los componentes D y/o E;

estando basado el % en peso en cada caso en el peso total de la composición Z; y sumando siempre el porcentaje en peso de los componentes A, B, C y opcionalmente D y E el 100 %.

Preferentemente, en caso de que la composición Z sea un compuesto CO, la composición Z comprende

del 88 al 99,887 % en peso de componente A;

10 del 0,01 al 1,5 % en peso de componente B;

del 0,003 al 0,5 % en peso de componente C;

del 0 al 10 % en peso de una o más sustancias adicionales, preferentemente de componentes D y/o E;

más preferentemente

del 90 al 99,86 % en peso de componente A;

15 del 0,1 al 0,8 % en peso de componente B;

del 0,04 al 0,3 % en peso de componente C;

del 0 al 8,9 % en peso de componentes D y/o E;

estando basado el % en peso en cada caso en el peso total de la composición Z; y sumando siempre el porcentaje en peso de los componentes A, B, C y opcionalmente D y E el 100 %.

20 La presente invención proporciona además una composición Z que consiste en componentes A, B, C, y opcionalmente D y/o E, con los componentes A a E y las cantidades y cantidades preferidas de los componentes A a E como se describen en lo anterior.

La composición Z de la presente invención se forma apropiadamente, por ejemplo moldeo por soplado, en un artículo de plástico.

25 Por tanto, otro objeto de la presente invención es un artículo de plástico formado que comprende dicha composición Z.

El artículo de plástico formado según la invención puede ser un material de envasado, preferentemente un recipiente, una película o una hoja, especialmente para su uso en el envasado de productos de cuidado personal, cosméticos, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales, de alimentos y bebidas, donde se necesita una alta barrera al oxígeno.

30 Materiales de envasado adecuados para comprender la composición de eliminación de oxígeno Z pueden ser flexibles, rígidos, semi-rígidos o combinaciones de los mismos.

Los productos de envasado rígidos normalmente tienen espesores de pared en el intervalo de 100 a 1000 micrómetros. Envases flexibles típicos normalmente tienen espesores de 5 a 250 micrómetros.

35 Productos de envasado rígidos o películas flexibles que comprenden las composiciones de eliminación de oxígeno de la invención pueden consistir en una única capa o pueden comprender múltiples capas.

Cuando un artículo de envasado o película comprende una capa de eliminación de oxígeno, puede comprender además una o más capas adicionales, comprendiendo cada una o más de las capas adicionales una capa de barrera al oxígeno o que es permeable al oxígeno. También pueden usarse otras capas adicionales, tales como capas adhesivas, en un artículo de envasado o película multi-capas.

40 Preferentemente, los recipientes rígidos, por ejemplo botellas, o películas flexibles en las que se usa la composición Z para eliminar el oxígeno, son monocapa.

Otro objeto de la invención es un método para la fabricación de un material de plástico o un artículo como se ha definido anteriormente, caracterizado por que los componentes A, B, C, y opcionalmente D y E, se mezclan físicamente entre sí y se someten a un proceso de formación de forma.

45

Para la mezcla física, es posible usar un aparato de mezcla habitual en la industria de los plásticos. Preferentemente, el aparato de mezcla pueden ser uno usado para preparar una mezcla madre líquida o una mezcla madre sólida o puede ser una combinación de aquellos aparatos.

5 Un aparato de mezcla para una mezcla madre líquida puede ser un dispersor de alta velocidad (por ejemplo, de tipo Cowels™), un molino de medios, un molino de tres rodillos, un sub-molino o un dispersor de tipo rotor-estator.

10 Un aparato de mezcla usado para preparar mezclas madre MM sólidas o compuestos CO puede ser una mezcladora, prensa extrusora, amasadora, prensa, molino, calandria, mezcladora, máquina de moldeo por inyección, máquina de moldeo por inyección y estiramiento y soplado (ISBM), máquina de moldeo por extrusión y soplado (EBM), máquina de moldeo por compresión, máquina de moldeo por compresión y estiramiento y soplado; más preferentemente una mezcladora, prensa extrusora, máquina de moldeo por inyección, máquina de moldeo por inyección y estiramiento y soplado, máquina de moldeo por compresión, máquina de moldeo por compresión y estiramiento y soplado; incluso más preferentemente una mezcladora, prensa extrusora, máquina de moldeo por inyección y estiramiento y soplado y máquina de moldeo por extrusión y soplado.

El proceso de formación de forma para el artículo depende de la forma deseada del artículo que va a fabricarse.

15 Los recipientes se preparan preferentemente por procesos de moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por inyección y estiramiento y soplado, moldeo por extrusión y soplado, moldeo por compresión, moldeo por compresión y estiramiento y soplado.

20 Las películas y hojas se preparan preferentemente por procesos de extrusión de películas por colada o soplado o coextrusión, dependiendo del espesor requerido y del número de capas necesarias para obtener propiedades específicas, eventualmente seguido de procesos de moldeo post-extrusión como termoconformado o estiramiento. En el proceso de termoconformado, la hoja de plástico se calienta a una temperatura de formación maleable, se forma a una forma específica en un molde, y se recorta para crear un artículo final. Si se usa vacío, este proceso se llama generalmente moldeo a vacío. En los procesos de estiramiento post-extrusión, una película extruida puede ser, por ejemplo, biaxialmente orientada por estiramiento. Todos los procesos anteriormente enumerados son muy conocidos en la técnica.

25 Para composiciones Z que comprenden más de una mezcla madre o componentes, pueden equiparse prensas extrusoras con un sistema de dosificación para introducir dichos componentes y/o mezclas madre en el polímero de la corriente principal. Esta dosificación puede llevarse a cabo directamente con uno o más componentes puros o con una o más mezclas madre.

30 El tipo de equipo de dosificación usado depende de la forma en la que se dosifica el componente puro o la mezcla madre.

35 En el caso de componente sólido, normalmente se emplea un dispositivo de dosificación del tipo husillo de alimentación y el punto de introducción puede ser la entrada principal de la prensa extrusora conjuntamente con la alimentación de los gránulos de polímero principal, o en una zona de inyección sin presurizar localizada a lo largo de la prensa extrusora. Para una mezcla madre sólida, el dispositivo de dosificación puede ser un sistema que comprende una prensa extrusora adicional que pre-funde la mezcla madre, la presuriza y dosifica por medio de una bomba de dosificación, siendo la cantidad de mezcla madre dosificada alimentada en un punto a lo largo de la prensa extrusora principal ventajosamente sin presión.

40 Para un componente puro líquido o una mezcla madre líquida, el dispositivo de dosificación puede ser un sistema que comprende una o más bombas de dosificación que introducen la mezcla madre líquida en la entrada principal de la prensa extrusora conjuntamente con la alimentación con los gránulos de polímero principal, sin ninguna presión, o en un punto a presión localizado a lo largo de la prensa extrusora.

La mezcla de los componentes que forman la composición Z puede producirse en una etapa, dos etapas o en una pluralidad de etapas.

45 La mezcla puede producirse en una etapa cuando los componentes A, B, C, y opcionalmente los componentes D y E, se dosifican directamente y/o dejan caer en una forma de concentrados líquidos o sólidos o como componentes puros, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y estiramiento y soplado.

50 La mezcla también puede producirse en dos o tres etapas, en la que en una primera etapa los componentes B, C y opcionalmente E se dispersan previamente en el componente A, y en una o más etapas consecutivas se añaden al componente A y opcionalmente el componente D.

Preferentemente, el componente B y componente C se dispersan previamente en el componente A para formar dos mezclas madre separadas, y entonces estas mezclas madre se combinan con los componentes A y opcionalmente D. Para cualquier proceso de mezcla de dos o tres etapas, lo más preferido es que la adición de componente D se produzca en la última etapa.

- 5 En una realización preferida de la invención, en una primera etapa, el componente B y opcionalmente el componente E se dispersan en el componente A, mientras que el componente C se dispersa en el componente A para proporcionar dos mezclas madre separadas. Después de combinarse fundidos, por ejemplo en una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo, los extruidos se estiran en forma de hebra, y se recuperan como pellas según la forma usual, tal como corte. En una segunda etapa, las mezclas madre obtenidas se dosifican y se dejan caer por un convertidor/mezcladora en la corriente principal de pellas de componente A y opcionalmente pellas de componente D, una o ambas opcionalmente molidas, o en la corriente principal de un concentrado de compuesto D en el compuesto A, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y estiramiento y soplado.
- 10 En otra realización de la invención, en una primera etapa, el componente B, C y opcionalmente los componentes D y E se dispersan en el componente A para proporcionar una mezcla madre. Después de combinarse fundidos, por ejemplo en una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo, el extruido se estira en forma de hebra, y se recupera como pellas según la forma usual, tal como corte. En una segunda etapa, la mezcla madre obtenida sólida se dosifica y se deja caer por un convertidor/mezcladora en la corriente principal de componente A de, por ejemplo, una máquina de moldeo por inyección y estiramiento y soplado, a una velocidad correspondiente a la concentración final deseada de componente B, C y D en el artículo y sin la etapa de dosificar por separado el componente D.
- 15 La mezcla se produce preferentemente continuamente o discontinuamente, más preferentemente continuamente; en el caso de una mezcla madre MM sólida, preferentemente por extrusión, mezcla, molienda o calandrado, más preferentemente por extrusión; en el caso de una mezcla madre MM líquida preferentemente por mezcla o molienda; en el caso de un compuesto CO preferentemente por extrusión o calandrado, más preferentemente por extrusión.
- 20 La mezcla se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 0 a 330 °C. El tiempo de mezcla es preferentemente de 5 s a 36 h, preferentemente 5 s a 24 h. El tiempo de mezcla en el caso de mezcla continua es preferentemente de 5 s a 1 h. El tiempo de mezcla en el caso de mezcla discontinua es preferentemente de 1 s a 36 h.
- 25 En el caso de una mezcla madre MM líquida, la mezcla se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 0 a 150 °C con un tiempo de mezcla de 0,5 minutos a 60 minutos.
- En el caso de una mezcla madre MM sólida o un compuesto CO, la mezcla se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 80 a 330 °C con un tiempo de mezcla de 5 s a 1 h.
- 30 En otra realización, las composiciones descritas en el presente documento se usan como componente de una pared que se usan en un artículo de envasado para materiales sensibles al oxígeno. La pared puede ser una rígida, tal como en un recipiente o botella, o una flexible tal como en películas. Puede ser homogénea o un laminado o recubierta con otros polímeros. Si está laminada o recubierta, entonces la propiedad de eliminación puede residir en una o más capas de la pared.
- 35 Artículos específicos de la presente invención incluyen preformas, recipientes, películas y hojas para envasar comida, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, donde se necesita una alta barrera al oxígeno. Ejemplos de recipientes para bebidas son: botellas para zumos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida donde el oxígeno afecte perjudicialmente el aroma, fragancia, rendimiento (prevenir la degradación de vitaminas), o color de la bebida. Las composiciones de la presente invención también son particularmente útiles como una hoja para el termoconformado en envases rígidos y películas para estructuras flexibles. Envases rígidos incluyen bandejas y tapas para alimentos. Ejemplos de aplicaciones de bandejas para alimentos incluyen bandejas para alimentos dobles que pueden calentarse en horno, o bandejas para comida para almacenamiento en frío, tanto en el recipiente de base como en la tapa (tanto una tapa termoconformada como una película), donde la frescura del alimento contenido puede disminuir con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la fabricación de recipientes para cosméticos y recipientes para productos farmacéuticos o dispositivos médicos.
- 40 Artículos preferidos de la presente invención son artículos de envasado rígidos, tales como botellas y hojas termoconformadas y películas flexibles.
- 45 Artículos de la presente invención más preferidos son recipientes huecos que se fabrican apropiadamente por cualquier tipo de proceso de moldeo por soplado conocido en la técnica. El moldeo por soplado de recipientes huecos termoplásticos se realiza convencionalmente tanto por moldeo por soplado de un parison polimérico termoplástico extruido (moldeo por extrusión y soplado - EBM) como por moldeo por soplado de un parison polimérico termoplástico, el último se moldea normalmente por inyección a partir de un polímero termoplástico (moldeo por inyección y estiramiento y soplado - ISBM). El parison polimérico termoplástico caliente o la preforma calentada es recibida dentro de una cavidad de molde, tras lo cual gas presurizado proporciona el moldeo por soplado del recipiente dando la forma de la cavidad de molde.
- 50 Los procesos de ISBM se dividen generalmente en dos tipos principales. En primero es un proceso de una etapa, en el que la preforma se moldea, se acondiciona, y entonces se transfiere a la operación de moldeo por estiramiento y soplado antes de que la preforma se haya enfriado a por debajo de su temperatura de reblandecimiento. El segundo tipo de proceso de ISBM es un proceso de dos etapas en el que la preforma se prepara antes de tiempo y se guarda
- 55

para uso posterior. En el proceso de dos etapas, la preforma se recalienta antes del inicio de la etapa de moldeo por estiramiento y soplado. El proceso de dos etapas tiene la ventaja de tiempos de ciclo más rápidos, ya que la etapa de moldeo por estiramiento y soplado no depende de la operación de moldeo por inyección más lenta que va a completarse. Sin embargo, el proceso de dos etapas presenta el problema de recalentar la preforma a la temperatura de moldeo por inyección y soplado. Esto se hace normalmente usando calentamiento por infrarrojos, que proporciona energía radiante al exterior de la preforma. Algunas veces es difícil de calentar la preforma uniformemente usando esta técnica y, a menos que se haga cuidadosamente, puede existir un gran gradiente de temperatura desde el exterior de la preforma hasta el centro. Las condiciones normalmente deben seleccionarse cuidadosamente para calentar el interior de la preforma a una temperatura de moldeo adecuada sin sobrecalentar el exterior. El resultado es que el proceso de dos etapas normalmente tiene una ventana de operación más pequeña que el proceso de una etapa.

Para determinar las capacidades de eliminación de oxígeno de la invención, la tasa de eliminación de oxígeno puede calcularse midiendo el tiempo transcurrido hasta que el artículo ha agotado una cierta cantidad de oxígeno de un envase sellado. Otra definición de eliminación de oxígeno aceptable se deriva de probar envases reales.

La capacidades de eliminación de oxígeno de un artículo que comprende la invención puede medirse determinando la cantidad de oxígeno consumida hasta que el artículo llega a ser ineficaz como eliminador.

En el uso real, el requisito de capacidad de eliminación de oxígeno del artículo dependerá en gran medida de tres parámetros de cada aplicación:

- la cantidad de oxígeno inicialmente presente en el envase,
- la velocidad de entrada de oxígeno en el envase en ausencia de la propiedad de eliminación, y
- la estabilidad en almacén prevista para el envase.

La composición Z permite el uso de composiciones de poliéster basadas en metales de transición como sistemas de eliminación de oxígeno con rendimiento de eliminación de oxígeno significativamente mejorado y transparencia enormemente elevada de los artículos de plástico final. Otra ventaja de uso de una composición de eliminación de oxígeno que comprende el compuesto orgánico B, en comparación con el uso de materiales de eliminación de oxígeno comúnmente usados en artículos poliméricos, es debido a la cantidad más baja de material necesario para lograr el mismo rendimiento de eliminación de oxígeno.

Métodos de prueba

Las propiedades de producto se determinan por los siguientes métodos, a menos que se indique lo contrario:

Los valores de densidad se determinan según ASTM D792 (g/cm³).

Los valores de velocidad de flujo del fundido (MFR) se determinan según ASTM D1238 (g/10 min a temperatura y peso especificados).

Método de medición para la actividad de eliminación de oxígeno

En caso de botellas:

Para una prueba de estabilidad en almacén típica de bebidas carbonatadas, se llena una botella de 500 ml (i) con agua desoxigenada hasta un espacio de cabeza de 10 ml, dentro de una cámara sellada con guantes de circulación de nitrógeno donde el nivel de oxígeno del agua dentro de la botella se estabilizó a un nivel muy por debajo de 50 ppb, (ii) carbonatada con CO₂ a un nivel de carbonatación de 2,8 volúmenes (es decir, la cantidad de gas disuelto en cada cm³ de agua es de 2,8 cm³) y luego se cierra. La medición del nivel de oxígeno en el espacio de cabeza libre de la botella se lleva entonces a cabo usando un sensor de medición de oxígeno no invasivo y un transmisor Fibox[®]. Los datos se recogen en paralelo para al menos dos botellas de muestra de la misma composición, a intervalos de tiempo regulares. Para cada botella de muestra, se calcula la entrada de oxígeno en un cierto tiempo como la diferencia entre el contenido de oxígeno medido en ese momento y el nivel de oxígeno medido a tiempo 0. La entrada de oxígeno se promedia entonces con el número de botellas de muestra medido para cada composición y se representa frente al tiempo.

En caso de películas:

Se usa una celda de acero patentada con una superficie abierta de 20 x 20 cm² para simular las condiciones de una bandeja típica para comida. La celda se prepara dentro de una cámara sellada con guantes de circulación de nitrógeno, se cubre por una película de barrera película y se sella en los bordes mediante un marco de acero. La medición del nivel de oxígeno en el espacio de cabeza libre de la celda se lleva entonces a cabo usando un sensor de medición de oxígeno no invasivo y un transmisor Fibox[®]. Los datos se recogen a intervalos de tiempo regulares. Para cada muestra, se calcula la entrada de oxígeno en un cierto momento como la diferencia entre el contenido de

oxígeno medido en ese momento y el nivel de oxígeno medido a tiempo 0. Entonces se representa la entrada de oxígeno frente al tiempo.

Medición de turbidez:

- 5 Los valores de la turbidez se determinan en la pared lateral de botellas moldeadas por estiramiento y soplado según ASTM D1003, Procedimiento A (% de luz transmitida que, al pasar a través de un espécimen, se desvía del haz incidente por dispersión hacia adelante)

$$\% \text{ de turbidez} = (T_{\text{difusa}} / T_{\text{total}}) * 100$$

donde T = % de transmisión.

- 10 Las botellas se fabricaron como se describe a continuación y la turbidez de las paredes de botella se midió con un nefelómetro haze-gard dual (BYK Gardner). Se usó el iluminante D65 con un observador estándar CIE 1964 a 10°. La turbidez se define como el porcentaje de la transmitancia difusa de CIE Y con respecto a la transmisión total de CIE Y.

Ejemplos

- 15 El % en peso mencionado en los siguientes ejemplos se basa en el peso total de la mezcla, composición o artículo; partes son partes en peso;

"Ej" significa ejemplo; "Ej comp" significa ejemplo comparativo; MM significa mezcla madre; CO significa compuesto; a menos que se indique lo contrario.

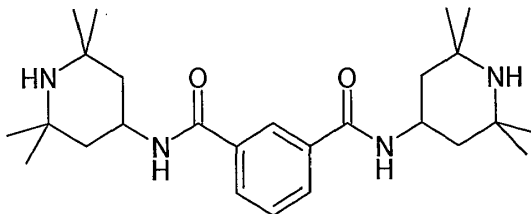
Sustancias usadas

Componente A1:

- 20 Poli(tereftalato de etileno) (PET) que tiene una densidad de 1,35 a 1,45 g/cm³ y viscosidad intrínseca de 0,74 a 0,78 dl/g (ASTM D3236-88).

Componente A2:

Poli(tereftalato de butileno) (PBT) que tiene una densidad de 1,28 a 1,32 g/cm³ y viscosidad intrínseca de 0,90 a 1,00 dl/g (ASTM D3236-88).



- 25 Fórmula (4a)

Componente B1:

Aditivo comercialmente disponible de Clariant como Nylostab[®] S-EED[®].

Componente C1:

Estearato de cobalto (9,5 % de concentración de cobalto).

- 30 Componente D1:

Poli(m-xililen-adipamida) (MXD6) que tiene una densidad de 1,20 a 1,30 g/cm³ y MFR de 2 g/10 min (medida a 275 °C/0,325 kg).

Componente D2:

- 35 Producto comparativo: Resina de poliéster Amosorb[®] 4020E (ColorMatrix, EE.UU.), que es un copolímero de PET que contiene segmentos de polibutadieno y una sal de cobalto para dar nivel de cobalto elemental de 50 ppm.

Mezclas madre MM1 y MM2

ES 2 640 588 T3

Los componentes se homogeneizaron juntos en una prensa extrusora Leistritz® ZSE18HP a la temperatura de 230 °C para obtener mezclas madre sólidas MM1 y MM2; la Tabla 1 da los detalles.

Tabla 1

Mezclas madre	Componentes usados [partes]			
	A2	B1	C1	D1
MM1 (inventiva)	82	15	3	
MM2 (comparativa)			8	92

5 Ej 1 y Ej comp 1 a Ej comp 3:

Se secó el componente A1 a 160 °C durante 7 h y entonces los otros componentes se homogeneizaron y se mezclaron en las relaciones según la Tabla 2.

10 Los compuestos obtenidos CO1 a CO4 se usaron para fabricar botellas de 500 ml mediante un proceso de ISBM de dos etapas. Preformas de 23 gramos se prepararon en primer lugar en una máquina de moldeo por inyección Arburg® 420C 1000-150 y luego se enfriaron hasta temperatura ambiente antes de la etapa de moldeo por estiramiento y soplado en un Sidel® SBO-1.

15 Como un ejemplo de modo operacional, se obtuvieron preformas mediante moldeo por inyección usando Arburg® 420C 1000-150 insertando el componente A1, secado previamente durante 6 horas a 160 °C, en la tolva principal de la máquina, y añadiendo los otros componentes (MM1 y MM2 y/o D1) mediante unidades de dosificación aplicadas a la corriente principal del componente A1 antes de entrar en el cilindro de la unidad de inyección. Las temperaturas del cilindro pueden mantenerse a temperaturas entre 270 y 295 °C; el tiempo de ciclo puede variar entre 14 y 16 segundos.

20 El peso de las preformas se elige en conformidad con las preformas estándar encontradas en el mercado, y puede establecerse, por ejemplo, a 23 g por preforma. El molde puede enfriarse usando agua a, por ejemplo, 8 °C. Una vez sacadas del molde, las preformas pueden recogerse con el fin de ser sucesivamente sopladas usando una unidad de formación por soplado Sidel® SBO-1.

25 Esta unidad, equipada, por ejemplo, con un molde para botella de 500 ml (capacidad nominal), comprende una zona de calentamiento donde las preformas se calientan a temperaturas variables con el diseño de la preforma y de la botella final; la temperatura final de las preformas se mantiene entre 105 y 110 °C; las preformas se insertan entonces en los moldes de botella y se soplan inyectando aire seco o nitrógeno con un perfil de presión que alcanza los 35-40 bar en su máximo, requiriendo el proceso de soplado 2 a 3 segundos de tiempo.

La velocidad de producción promedio fue 900 botellas por hora.

30 Las botellas sopladas se recogen entonces de la unidad de soplado para la prueba necesaria. Entonces se midió la actividad de eliminación de oxígeno correspondiente a botellas, películas y hojas preparadas con los compuestos CO1 a CO4 como se ha descrito anteriormente siguiendo los métodos descritos anteriormente. La Tabla 3 informa de los datos numéricos.

CO3 consiste en una composición de poliéster/poliamida basada en metal de transición, preparada según el estado de la técnica y así, no comprendiendo el componente B. CO4 consiste en una composición formulada con la resina Amosorb®.

35

Tabla 2

Ej-Ej comp	Compuestos	Componentes usados [partes]			
		A1	MM1	MM2	D2
Ej comp 1	CO1 (PET virgen)	100			
Ej 1	CO2	98	2		
Ej comp 2	CO3	95		5	
Ej comp 3	CO4	98			2

La turbidez total es el método preferido de medición de la claridad de artículos de poliéster, que puede determinar su idoneidad para la aplicación de envasado como composiciones de barrera claras. La turbidez se midió en botellas de poliéster obtenidas de compuestos CO1 a CO4 como se ha descrito anteriormente. La Tabla 3 da los detalles.

5 La composición CO2 de la presente invención muestra claramente una mejora significativa en la claridad en comparación con las composición del estado de la técnica CO3 y CO4 que no comprenden el componente B. El nivel de claridad de las composiciones inventivas es muy similar al PET virgen, como en CO1.

Tabla 3

Compuestos	Turbidez (%)
CO1	1,5
CO2	1,9
CO3	9,5
CO4	8

10 En la Tabla 4 se informa la entrada de oxígeno (en ppm) medida para las composiciones CO1 a CO4 frente al tiempo transcurrido desde que se envasa el recipiente (medido en días). La diferencia entre las mediciones posteriores se informa como valores de Delta, y la velocidad de entrada por día en el mismo periodo se informa como m, según la fórmula

$$\text{Delta} = m \cdot \text{días}$$

15 Para cada composición, las mediciones se interrumpieron cuando cumplieron una de las siguientes condiciones: fin del periodo interesante de estabilidad en almacén deseada (180 días), o contenido de oxígeno superior a 1,6 ppm (próximo al límite de exactitud superior del sistema de medición).

Entonces se calculó el valor promedio de m para cada composición y periodo observado, definido como M. Con el fin de evaluar los beneficios procedentes de un efecto de eliminación eficiente en combinación con una baja turbidez del recipiente, se ha definido el parámetro Y, donde

20
$$Y = 1 / (M \cdot \text{Turbidez}^2)$$

Tabla 4

Tiempo [días]	Compuestos											
	CO1			CO2			CO3			CO4		
	ppm	Delta	m	ppm	Delta	m	ppm	Delta	m	ppm	Delta	m
0	0			0			0			0		
26	1,5	1,5	0,06	0,7	0,7	0,027	0,81	0,81	0,031	0	0	0
35	2	0,5	0,06	0,7	0	0,000	0,8	-0,01	-0,001	0,03	0,03	0,003
68				0,76	0,06	0,002	1	0,2	0,006	0,65	0,62	0,019
89				0,73	-0,03	-0,001	0,5	-0,5	-0,024	1,7	1,05	0,050
120				0,65	-0,08	-0,003	0,24	-0,26	-0,008			
180				0,6	-0,05	-0,001	0,08	-0,16	-0,003			

Tabla 5

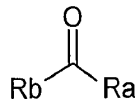
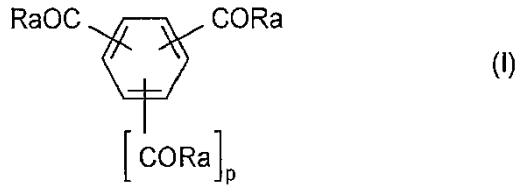
Parámetro	Compuesto			
	CO1	CO2	CO3	CO4
M	0,06	0,0040	0.00021	0,01803
Turbidez (%)	1,5	1,9	9,5	8
Y	7,41	69,5	53,6	0,867

REIVINDICACIONES

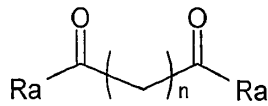
1. Uso de un aditivo como eliminador de oxígeno en un material de plástico, en el que

(a) el material de plástico es un poliéster, una poliolefina, un copolímero de poliolefina o un poliestireno, y el aditivo es (b) y opcionalmente (c):

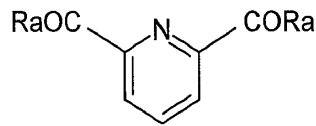
5 (b) un compuesto de fórmula (I), (1), (2), (5), (8), (9) y/o (10)



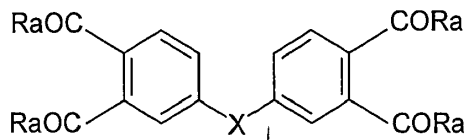
Fórmula (1)



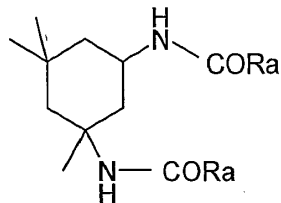
Fórmula (2)



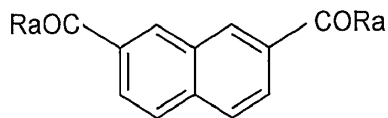
Fórmula (5)



Fórmula (8)



Fórmula (9)

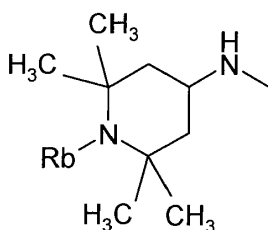


Fórmula (10)

donde

10

cada Ra puede ser igual o diferente y representa independientemente un grupo seleccionado de los restos de fórmula (A)



Fórmula (A)

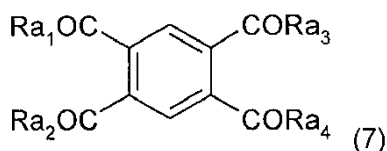
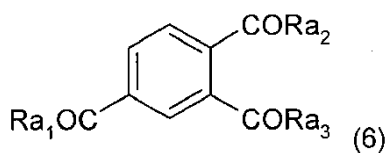
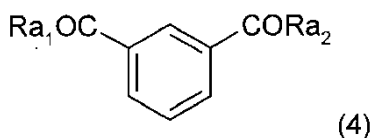
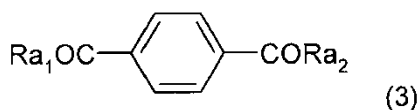
5 en la que Rb está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -CO-alquilo C₁₋₄; p es el número 0, 1 o 2;

X en la fórmula (8) está seleccionado de C(CH₃)₂, S=O, C=O, SO₂;

n es un número de 1 a 20;

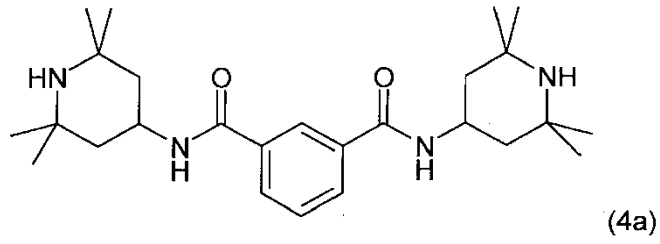
(c) un catalizador de metal de transición, seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, manganeso, cobalto y cobre.

- 10 2. El uso según la reivindicación 1, en el que el material de plástico es o es parte de un artículo de envasado.
3. El uso según la reivindicación 2, en el que el artículo de envasado es un recipiente, una hoja o una película.
4. El uso según la reivindicación 2 o 3, en el que el aditivo b) se usa en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, basado en el peso total del material de plástico y el aditivo.
- 15 5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto de fórmula (I) está seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (3), (4), (6) y (7)



20 en las que cada Ra es como se define en la reivindicación 1.

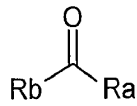
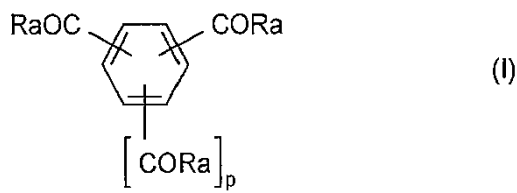
6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el aditivo b) es un compuesto de fórmula (4a)



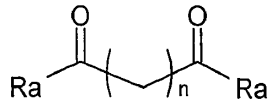
7. Una composición Z que comprende los componentes A, B, y C,

siendo el componente A un material de plástico seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliolefinas, un copolímero de poliolefina y poliestirenos;

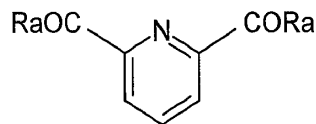
5 siendo el componente B un aditivo seleccionado de los compuestos representados por la fórmula (I), (1), (2), (5), (8), (9) y/o (10)



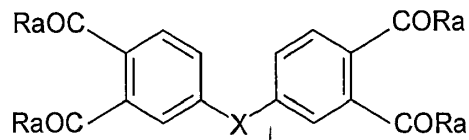
Fórmula (1)



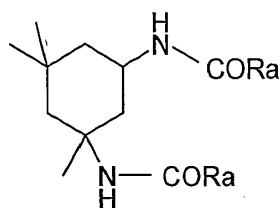
Fórmula (2)



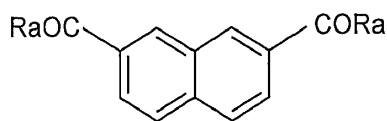
Fórmula (5)



Fórmula (8)



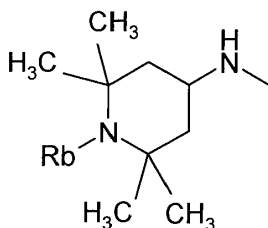
Fórmula (9)



Fórmula (10)

donde

cada Ra puede ser igual o diferente y representa independientemente un grupo seleccionado de los restos de fórmula (A)



Fórmula (A)

- 5 en la que Rb está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -CO-alquilo C₁₋₄;
 p es el número 0, 1 o 2;
 X en la fórmula (8) está seleccionado de C(CH₃)₂, S=O, C=O, SO₂;
 n es un número de 1 a 20;
- 10 y
 siendo el componente C un catalizador de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, manganeso, cobalto y cobre.
8. La composición según la reivindicación 7 que contiene
 del 14 al 99,887 % en peso de componente A;
 15 del 0,01 al 70 % en peso de componente B;
 del 0,003 al 15 % en peso de componente C;
 estando basado el % en el peso total de la composición Z; y siempre sumando el porcentaje en peso de los componentes A, B y C el 100 %.
- 20 9. La composición según las reivindicaciones 7 y 8, que comprende además un componente D que está seleccionado del grupo que consiste en poliamidas alifáticas y poliamidas parcialmente aromáticas.
10. Una composición Z que consiste en los componentes A, B, C y opcionalmente el componente D y opcionalmente el componente E, en la que los componentes A, B, y C son como se definen en la reivindicación 7,
 el componente D está seleccionado del grupo que consiste en poliamidas alifáticas y poliamidas parcialmente aromáticas, y
- 25 el componente E está seleccionado del grupo que consiste en
 colorantes naturales derivados de plantas o animales, colorantes sintéticos, cargas,
 eliminadores de ácido, adyuvantes de procesamiento, agentes de acoplamiento, lubricantes, estearatos, agentes de expansión, alcoholes polihidroxilados, agentes de nucleación, antioxidantes,
 agentes antiestáticos; compatibilizadores para mezclas de poliéster/poliamida;
- 30 absorbentes de UV, agentes antideslizantes, agentes antiempañantes, agentes anticondensación, estabilizadores de la suspensión, agentes antiapelmazantes, ceras, y una mezcla de estas sustancias.

11. La composición según la reivindicación 10, que consiste

en del 14 al 99,887 % en peso de componente A;

del 0,01 al 70 % en peso de componente B;

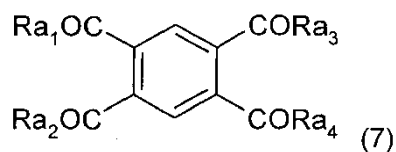
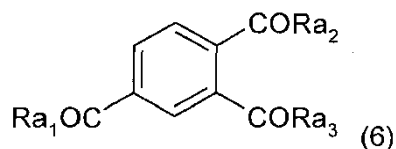
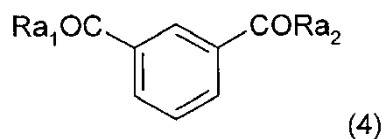
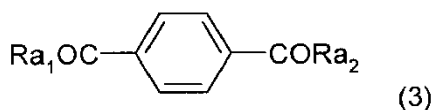
del 0,003 al 15 % en peso de componente C;

5 del 0 al 80 % en peso de los componentes D y/o E;

estando basado el % en peso en el peso total de la composición Z; y sumando siempre el porcentaje en peso de los componentes A, B, C, D y E el 100 %.

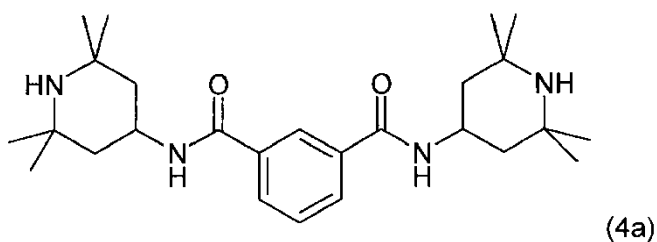
12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en la que el compuesto de fórmula (I) está seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (3), (4), (6) y (7)

10



en las que cada Ra es como se define en la reivindicación 1.

15 13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en la que el componente B es un compuesto de fórmula (4a)



14. La composición Z según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en la que dicha composición Z es una mezcla madre MM o un compuesto CO.