



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0711562-8 B1

(22) Data do Depósito: 04/05/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2018



* B R P I 0 7 1 1 5 6 2 8 B 1 *

(54) Título: CONCENTRADO COLORIDO BASEADO EM DIÓXIDO DE TITÂNIO, USO DO CONCENTRADO, PROCESSO PARA PREPARAR GARRAFAS DE POLIÉSTER, E, GARRAFA

(51) Int.Cl.: C08K 3/22; C08J 3/22; B29C 49/00; C08K 5/01

(52) CPC: B29C 49/0005,C08J 3/226,B29C 49/06,B29K 2067/00,B29K 2667/00,C08J 2367/02,C08J 2467/00

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2006 EP 06076006.3

(73) Titular(es): HOLLAND COLOURS N.V.

(72) Inventor(es): JOHAN JOZEF MARINUS WERINK; ANDRIES MARIA DE JARGER; JEROEN STOOP; JULES CASPAR ALBERT ANTON ROELOFS

“CONCENTRADO COLORIDO BASEADO EM DIÓXIDO DE TITÂNIO, USO DO CONCENTRADO, PROCESSO PARA PREPARAR GARRAFAS DE POLIÉSTER, E, GARRAFA”

5 A invenção é do campo de materiais de poliéster, mais em particular do campo de concentrados coloridos para poliésteres na produção de embalagem, tais como garrafas, para armazenagem de produtos que são sensíveis à luz visível ou UV.

10 Os efeitos da luz sobre leite e outros produtos de leite vendidos em mercearias podem afetar adversamente o produto se não for cuidadosamente embalado e manuseado. Várias estratégias podem ser empregadas para minimizar ou eliminar a foto-oxidação em leite, que pode resultar dos efeitos da luz. O uso de recipientes pigmentados apropriadamente formulados pode reduzir significativamente a oxidação do leite e a depleção de vitaminas do leite, contudo alguns problemas potenciais existem com
15 pigmentos. Perda de nutrientes em leite pode ser prevenida em um grau elevado pelo controle da iluminação da mercearia, ajuste apropriado das temperaturas de armazenagem e uso de caixas de armazenagem fechadas.

20 Hoje, quase todo o leite é comprado em revendedores tais como supermercados e lojas de conveniência. A garrafa de polietileno de densidade alta (HDPE) ainda é amplamente usada como embalagem para leite porque os consumidores gostam de seus fácil manuseio, capacidade de vedação e nível de enchimento visível. Atualmente materiais de embalagem como bolsas também são usados mas especialmente garrafas de poli(tereftalato de etileno) (PET) estão se colocando cada vez mais no centro
25 de atenção. Dificuldades técnicas relacionadas com a proteção de leite/produtos de leite têm até agora evitado a aplicação de embalagem de PET nesta área.

Tentativas têm sido feitas para modificar as garrafas a fim de minimizar a transmissão de luz. Estas incluem o uso de absorvedores de luz

ultravioleta (UV), bem como a incorporação de vários pigmentos no plástico. Vidro permite a transmissão de luz mais alta através do espectro do visível. Adição de um absorvedor de UV na garrafa natural proporciona proteção excelente na faixa de luz ultravioleta abaixo de 380 nanômetros, mas dá
5 pouco benefício no visível, na faixa crítica do visível azul-violeta de 400-550 nanômetros.

Garrafas de multicamadas da técnica anterior (PET com TiO_2 /camada preta (PET)/PET com TiO_2) não permitem transmitância de luz, contudo, a camada preta brilha através da garrafa (aparência realmente cinza)
10 e a multicamada é mais cara e seu processamento é mais difícil. O mesmo se aplica para uma multicamada com uma camada vermelha (mais vermelho absorve até 550 nm) porque a camada vermelha brilha através, resultando em uma aparência avermelhada, rosada.

Incorporação de pigmento branco (dióxido de titânio, TiO_2) no
15 material significativamente reduz, mas não elimina completamente, a transmissão de luz na região nociva de azul-violeta. Um papelão não é totalmente opaco. Também permite a transmissão de alguma luz na área crítica do visível. Contudo, pela incorporação de níveis altos de TiO_2 no poliéster, i.e. quantidades de 4% em peso ou mais, tem tornado possível a
20 obtenção de um material opaco possuindo um grau de transmissão que é suficientemente baixo para garantir armazenagem, por um período de tempo suficientemente longo, de produtos de leite tratados em UHT. Tipicamente, este tipo de produtos de leite possui uma vida em prateleira de cerca de 3 meses fora do refrigerador. Em WO 2005/102865 um tal material de
25 embalagem é descrito.

Como indicado, as garrafas descritas em WO 2005/102865 proporcionam uma blindagem e uma opacidade razoavelmente boas de seu conteúdo. Contudo, ainda há necessidade de melhoria. Ademais, as propriedades de processamento do material não são muito boas, porque ele é

relativamente sensível à delaminação após moldagem por sopro. Isto significa que nas paredes da embalagem ocorre delaminação, com o resultado de propriedades de barreira diminuídas e falha (ruptura) da embalagem, especialmente sob pressão.

5 A causa deste fenômeno é incerta, mas agora tem sido verificado que pelo uso de um concentrado colorido baseado em dióxido de titânio específico, estes problemas podem ser suplantados. Ademais tem sido verificado que as propriedades de transmissão (ou bloqueio de luz) do material são melhoradas no caso de serem usadas certas composições
10 específicas de componentes.

 Em uma primeira modalidade a invenção é conseqüentemente direcionada para um concentrado colorido baseado em dióxido de titânio, adequado para colorir materiais de poliéster, o citado concentrado compreendendo, baseado no peso do concentrado, mais do que 50% de
15 dióxido de titânio, até 20% de uma cera selecionada do grupo de monoestearato de glicerol, óleo de rícino hidrogenado e glicóis polietoxilados, e até 30% de pelo menos um poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno).

 A invenção reside no uso combinado de dióxido de titânio, uma cera específica e poliéster no concentrado. O uso de um concentrado
20 baseado nestes componentes em coloração de garrafas moldadas por sopro ou de outros materiais de embalagem biaxialmente estirados, resulta em um produto possuindo uma resistência boa contra delaminação (embora o material possua um conteúdo alto de dióxido de titânio), enquanto que ao mesmo tempo possuindo um bom perfil de transmissão, i.e. sendo opaco para
25 luz visível e luz UV, proporcionando deste modo uma embalagem que permite uma longa vida em prateleira para produtos de leite. É para ser notado que outros sistemas aditivos, tais como aqueles descritos em Patente US 6.649.083, não proporcionam as propriedades superiores obtidas pela presente combinação de compostos, como é mostrado nos exemplos comparativos.

O primeiro componente do concentrado é dióxido de titânio. Este pode estar presente em várias formas cristalinas, rutilo e anatásio sendo as mais importantes. A quantidade de dióxido de titânio é maior do que 50% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso. O limite superior não é muito crítico, mas para propósitos práticos uma quantidade de no máximo 75% em peso é preferida.

O segundo componente é uma cera, que está preferivelmente presente em uma quantidade de 1 a 10% em peso. Esta cera é selecionada do grupo de monoestearato de glicerol, óleo de rícino hidrogenado e glicóis polietoxilados.

Geralmente é preferido que a cera possua as seguintes propriedades:

- é sólida a 20°C e possui uma consistência, naquela temperatura, que pode variar de mole a plástica; a quebradiça e dura;
- se sólida, então cristalina grossa a fina, transparente a opaca, mas não vítrea;
- funde sem decomposição acima de 40°C;
- possui uma viscosidade relativamente baixa em uma temperatura que está um pouco acima de seu ponto de fusão;
- varia consideravelmente em consistência e solubilidade pela mudança de temperatura;
- pode ser polida por fricção sob uma pressão suave.

No caso de um glicol polietoxilado ser usado, este é preferivelmente poli(etileno-glicol). Também combinações de ceras podem ser utilizadas na presente invenção.

Um outro componente do material da presente invenção é pelo menos um poliéster, opcionalmente uma combinação de dois ou mais poliésteres. As quantidades dos mesmos são 30% em peso, preferivelmente pelo menos 5% em peso.

O poliéster adequado é um produto de condensação de um ácido dibásico e um glicol. Tipicamente, o ácido dibásico compreende um ácido dibásico aromático, ou seu éster ou anidrido, tal como ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ftálico, anidrido ftálico, anidrido tetraidroftálico, anidrido trimelítico, ácido difenóxi-etano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, e misturas dos mesmos. O ácido dibásico também pode ser um anidrido ou ácido dibásico alifático, tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido decano-1,10-dicarboxílico, ácido fumárico, anidrido succínico, ácido succínico, ácido ciclo-hexano-diacético, ácido glutárico, ácido azelaico, e misturas dos mesmos. Outros ácidos dibásicos aromáticos e alifáticos conhecidos pelas pessoas experientes na técnica também podem ser usados. Preferivelmente, o ácido dibásico compreende um ácido dibásico aromático, opcionalmente adicionalmente compreendendo até cerca de 20%, em peso do componente de ácido dibásico, de um ácido dibásico alifático.

O glicol, ou diol, componente do poliéster compreende etileno-glicol, propileno-glicol, butano-1,4-diol, dietileno-glicol, um poli(etileno-glicol), um poli(propileno-glicol), neopentil-glicol, um poli(tetrametileno-glicol), 1,6-hexileno-glicol, pentano-1,5-diol, 3-metil-pentanodiol-(2,4), 2-metil-pentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetil-pentanodiol-(1,3), 2-etil-hexanodiol-(1,3), 2,2-dietil-propanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidróxi-etóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidróxi-ciclo-hexil)-propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclo-butano, 2,2-bis-(3-hidróxi-etóxi-fenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidróxi-propóxi-fenil)-propano, 1,4-di-hidróxi-metil-ciclo-hexano, e misturas dos mesmos. Glicóis adicionais conhecidos pelas pessoas experientes na técnica também podem ser usados como o componente glicol do poliéster diluente.

Em particular, o poliéster preferivelmente compreende PET, e.g. mas não limitante, PET de grau de garrafa virgem ou PET de pós-

consumo (PC-PET)), copolímero de ciclo-hexano-dimetanol/PET (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), e misturas dos mesmos. Poliésteres adequados também podem incluir ligações de polímero, cadeias laterais, e grupos terminais diferentes dos precursores formais dos poliésteres simples previamente especificados.

Poliésteres adequados para uso na presente invenção tipicamente possuem uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,2 a cerca de 1,2, e mais preferivelmente cerca de 0,2 a cerca de 0,6 (para uma mistura 60/40 de solvente fenol/tetracloro-etano). Para PET, um valor de viscosidade intrínseca de 0,6 corresponde aproximadamente a uma peso molecular médio viscosimétrico de cerca de 36.000, e um valor de viscosidade intrínseca de 1,2 corresponde a aproximadamente um peso molecular médio viscosimétrico de 103.000.

O poliéster opcionalmente pode incluir aditivos que não afetam adversamente a pré-mistura, ou as pré-formas ou os recipientes preparados a partir do mesmo. Os aditivos originais incluem, mas não são limitados a, estabilizadores, e.g., antioxidantes ou agentes filtro de luz ultravioleta, auxiliares de extrusão, agentes secantes, cargas, agentes antiobstrução, auxiliares de cristalização, modificadores de impacto, aditivos planejados para tornar o polímero mais degradável ou combustível, corantes, outros pigmentos, e misturas dos mesmos. Os aditivos opcionais estão presentes no poliéster em uma quantidade de 0% a cerca de 2%, em peso do poliéster, individualmente, e 0% a cerca de 10%, em peso do poliéster, no total. Os corantes e outros pigmentos podem ser usados para proporcionar uma cor específica ao produto final, sem influenciar negativamente as propriedades de transmissão.

Com o propósito de melhorar as propriedades de transmissão de luz da embalagem final, i.e. diminuir a transmissão da porção de luz visível e luz UV que é prejudicial à vida em prateleira de produtos sensíveis à luz,

tais como produtos de leite, uma quantidade de óxido de ferro ou de óxidos de metal mistos consistindo de Ni, Fe, Mn, Ti, Co, Cr, Cu, Sn, Sb e combinações podem ser adicionadas. Exemplos são Pigmento Preto 11 (número CI 77499), Pigmento Preto 12 (número CI 77543), Pigmento Preto 28 (número CI 77428) ou Pigmento Preto 30 (número CI 77504) e misturas dos mesmos. Estes compostos podem ser comercialmente adquiridos em companhias produtoras de pigmento e.g., a Shepherd Colour Company, Cincinnati, USA. Esta quantidade pode ser de até 3% em peso. A quantidade preferida está entre 0,1 e 1% em peso. Outros componentes que podem ser usados no concentrado são grafite e negro de carbono.

O concentrado pode ser preparado usando métodos adequados conhecidos pela pessoa experiente. Métodos preferidos são baseados em misturação em massa fundida de vários componentes em uma temperatura, por meio da qual o(s) poliéster(es) e o componente ceroso estão na forma fundida. A massa fundida que é assim obtida é subseqüentemente trazida para forma sólida adequada. Misturação em massa fundida pode ser adequadamente feita em um extrusor e cortando o extrudado esfriado em um produto adequadamente dimensionado.

A invenção também é direcionada ao uso do concentrado na coloração de embalagem, incluindo garrafas, que é preparada de poliésteres, mais em particular PET, PBT e PEN por moldagem por sopro de uma pré-forma em um produto adequadamente moldado. O concentrado é incorporado no poliéster do qual a pré-forma é feita, geralmente por alimentação do concentrado na forma particulada, junto com o poliéster (e outros aditivos adicionais), no extrusor no qual as pré-formas são produzidas. As pré-formas são então, em uma etapa separada, moldadas por sopro na embalagem (garrafa) final. As condições para preparar a pré-forma e para moldar por sopro o produto final são as condições convencionais, que são facilmente determinadas pela pessoa experiente, baseado nos vários parâmetros

envolvidos, tais como tipo e tamanho de garrafa, tipo de poliéster, etc.

A quantidade de concentrado que é adicionada no poliéster pode variar entre faixas amplas. Quantidades preferidas são até 15% em peso do concentrado, baseado no peso combinado de poliéster e concentrado.

5 Quantidades mais preferidas estão entre 2,5 e 15% em peso. Quantidades maiores do que 15% em peso podem ser usadas, mas são geralmente não necessárias, como pode ser visto dos Exemplos.

A invenção agora é elucidada tendo por base os seguintes exemplos não limitantes.

10 EXEMPLOS

Uma mistura de 3.490 g de TiO_2 , 1.250 g de resina PET (IV de 0,60) 250 g de GMS (monoestearato de glicerol) e 10 g de Pigmento Preto 12 (número CI 77543) foi misturada e composta/granulada em um extrusor de laboratório (APV de fuso roscado duplo de 19 mm) e perfil de temperatura
15 entre 270 e 240 C a 300 rpm.

O granulado resultante foi usado para preparar garrafas via moldagem por injeção (Boy 50T2) e moldagem por sopro e estiramento (SP 2000B B/J de Suyash PET International Ltd.) em várias concentrações (1,2,4,6,8,10,12% em peso).

20 Uma mistura padrão de 60% de TiO_2 foi tomada como um padrão para comparação. A mistura padrão foi usada para preparar garrafas via moldagem por injeção usando o mesmo equipamento como descrito acima em várias concentrações (1,2,6,12,17.5,22.5 e 29% em peso).

25 As curvas de transmissão de 200-700 nm das garrafas sopradas foram coletadas usando um Cary 5000 equipado com uma esfera de integração. A transmissão% a 550 nm foi obtida como uma função do nível de dosagem. Resultados são mostrados em Figura 1. Como pode ser visto, a quantidade de luz transmitida usando o concentrado da invenção (branco UHT) é significativamente menor, em níveis de dosagem mais baixos, do que

o uso da mistura padrão.

EXEMPLOS COMPARATIVOS

Com o propósito de comparar os resultados de patente US 6.469.083 com os resultados da presente invenção duas amostras foram preparadas consistindo de 70,0 partes em peso de um pacote de aditivos consistindo apenas de pigmento TiO_2 com 30,0 partes em peso de um veículo.

Amostra R7923, os componentes pentaeritritol-éster de resina de madeira parcialmente hidrogenada 20,0% (peso) (Hercules FORAL 105); polímero de núcleo-película 22,0% (peso) (Rohm & Haas PARALOID EXL-2300) PET termoplástico (SIV = 0,94 dL/g) 58,0% (peso) (Die Mossi & Ghisolfi-Gruppe TRAYTUF T95).

Amostra R7924, os componentes pentaeritritol-éster de resina de madeira parcialmente hidrogenada 20,0% (peso) (Hercules FORAL 105); polímero de núcleo-película 22,0% (peso) (Rohm & Haas PARALOID EXL-2600) PET termoplástico (SIV 0,94 dL/g) 58,0% (peso) (Die Mossi Ghisolfi-Gruppe TRAYTUF T95).

Em ambos os casos, os componentes foram misturados a seco e compostos/granulados em um extrusor de laboratório (APV fuso roscado de 9 mm) com um perfil de temperatura entre 270 e 240 C a 300 rpm. O granulado resultante foi usado para preparar garrafas via moldagem por injeção (Arburg Alhoulder 320) e moldagem por sopro e estiramento (SP 2000B B/J de Suyash PET International Ltd.) a 10 e 14%. Para comparação, o material de amostra Branco UHT descrito em Exemplo 1 foi dosado a 5 e 10%.

Figura 2 mostra os resultados das medições de transmissão de 300-700 nm das garrafas sopradas, que foram coletados usando um Cary 5000 equipado com uma esfera de integração. Como pode ser visto, a quantidade de luz transmitida usando o concentrado da invenção (Branco UHT) é significativamente menor, em níveis de dosagem mais baixos, do que a das amostras comparativas R7923 e R7924.

REIVINDICAÇÕES

1. Concentrado colorido baseado em dióxido de titânio, adequado para colorir materiais de poliéster, caracterizado pelo fato de compreender, baseado no peso do concentrado, mais do que 50% de dióxido
5 de titânio, de 1 a 20% de uma cera selecionada do grupo de monoestearato de glicerol, óleo de rícino hidrogenado e glicóis polietoxilados, e de 5 a 30% de poliéster.

2. Concentrado colorido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de dióxido de titânio no
10 concentrado está entre 60 e 75% em peso.

3. Concentrado de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a quantidade de cera está entre 1 e 10% em peso.

4. Concentrado de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade de poliéster é de pelo menos 5%
15 em peso.

5. Concentrado de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o citado poliéster é poli(tereftalato de etileno) possuindo uma viscosidade intrínseca (IV) entre 0,2 e 1,2, preferivelmente
20 entre 0,2 e 0,65.

6. Concentrado de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que adicionalmente óxido de ferro, óxido de metal misto, grafite, negro de carbono ou combinações dos mesmos estão presentes no concentrado, preferivelmente em uma quantidade de até 3% em peso.

7. Concentrado de acordo com as reivindicações 1-6, caracterizado pelo fato de que o óxido misto é selecionado de Pigmento Preto 11 (número CI 77499) - correspondente ao número de registro CAS 12227-89-3, Pigmento Preto 12 (número CI 77543) - correspondente ao número de registro CAS 68187-02-0, Pigmento Preto 28 ((número CI 77428) -
25

correspondente ao número de registro CAS 68186-91-4 ou Pigmento Preto 30 (número CI 77504) - correspondente ao número de registro CAS 71631-15-7 e misturas dos mesmos.

8. Concentrado de acordo com as reivindicações 1 a 7,
5 caracterizado pelo fato de que o concentrado adicionalmente contém um outro poliéster, preferivelmente selecionado do grupo de poli(tereftalato de etileno), copolímero ciclo-hexano-dimetanol/PET (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), e misturas dos mesmos.

9. Uso do concentrado como definido nas reivindicações 1 a 8,
10 caracterizado pelo fato de ser para colorir poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) ou poli(naftalato de etileno), preferivelmente pré-formas de poliéster para garrafas ou outros recipientes.

10. Uso de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo
fato de que as citadas garrafas são para armazenagem de produtos sensíveis à
15 luz, tais como leite ou produtos de leite.

11. Processo para preparar garrafas de poliéster adequadas para
armazenagem de leite ou de produtos de leite e possuindo uma transmissão
baixa para luz visível e luz UV, caracterizado pelo fato de compreender
produzir uma pré-forma para citadas garrafas a partir do poliéster e do
20 concentrado como definido nas reivindicações 1 a 8, pela incorporação do dito
concentrado no poliéster por alimentação do concentrado na forma particulada,
junto com o poliéster, no extrusor no qual as pré-formas são produzidas, e
moldar por sopro a pré-forma em uma garrafa.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado
25 pelo fato de que o concentrado é usado em uma quantidade de 2,5 a 15% em
peso do peso de poliéster.

13. Garrafa, caracterizada pelo fato de compreender um
concentrado colorido como definido nas reivindicações 1 a 8 e de ser
produzida pelo processo como definido nas reivindicações 11 ou 12.

Exemplo de branco 1 contra um produto de TiO₂ carregado com 60% a 550 nm, Espessura de parede de 0,3 mm,

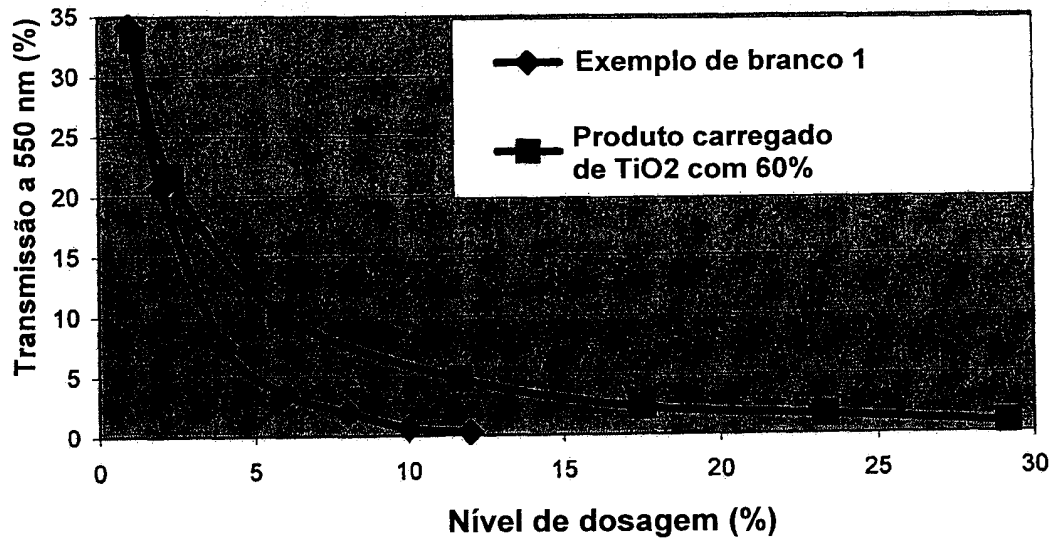


Fig. 1

Comparação de amostras brancas

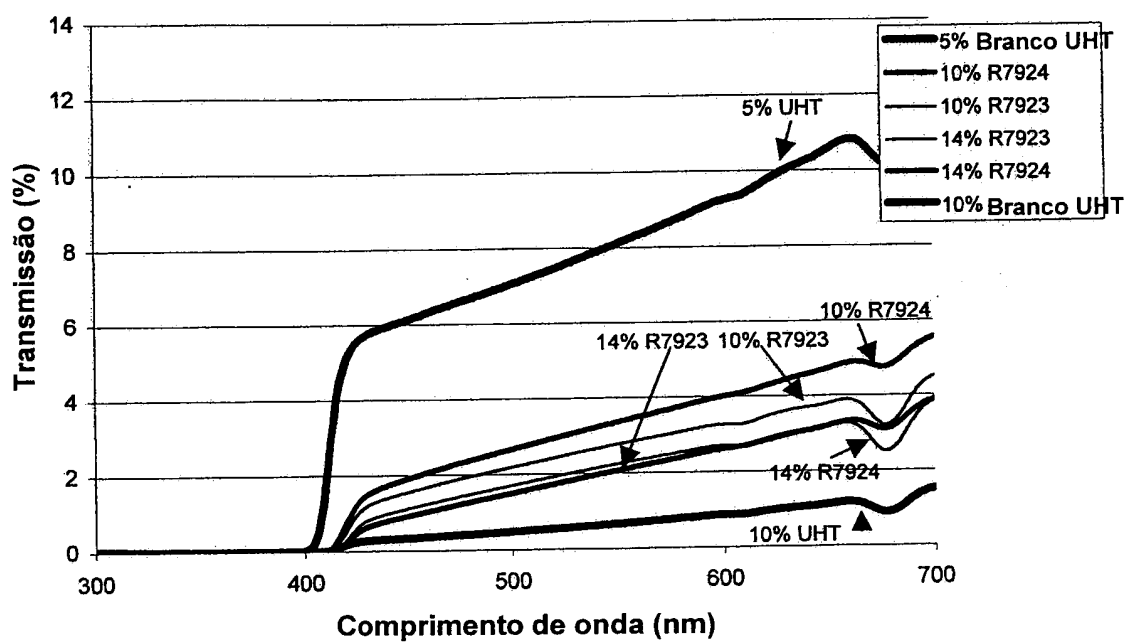


Fig. 2