



(51) МПК
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007109821/04**, **17.08.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.08.2005

(30) Конвенционный приоритет:
17.08.2004 US 60/602,272

(43) Дата публикации заявки: **27.09.2008**

(45) Опубликовано: **27.06.2010** Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2003/0031815 A1**, **13.02.2003**. **US 5340884 A**, **23.08.1994**. **US 2002/0173591 A1**, **21.11.2002**. **US 6288161 B1**, **11.09.2001**. **RU 2189337 C2**, **20.09.2002**. **US 6444283 B1**, **03.09.2002**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **19.03.2007**

(86) Заявка РСТ:
US 2005/029297 (17.08.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/023583 (02.03.2006)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег.№ 517**

(72) Автор(ы):

ЛИУ Чженгуо (US)

(73) Патентообладатель(и):

**ИНВИСТА ТЕКНОЛОДЖИЗ, С.А. Р.Л.
 (CN)**

(54) ОКРАШЕННЫЕ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ КИСЛОРОД ПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к окрашенным, связывающим кислород полимерам и к изделиям, изготовленным из таких полимеров. Описывается сплавленная смола, содержащая основной полимер, окисляемый органический полимер, катализатор на основе переходного металла и красящее вещество, причем красящее вещество придает изделиям значение фактора деактивации катализатора (CDF) менее чем примерно 0,25 и не увеличивает энергию связи иона катализатора на основе переходного

металла более чем на 1 эВ. Описываются также окрашенные однослойные изделия, изготовленные из такой полимерной композиции, такие как пленка, термоформованные лотки или формованные с раздувом контейнеры. Изделия на основе предложенной смолы обеспечивают более длительный срок хранения упакованного продукта, что обусловлено наличием в смоле красящих веществ, не деактивирующих катализатор. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007109821/04, 17.08.2005**

(24) Effective date for property rights:
17.08.2005

(30) Priority:
17.08.2004 US 60/602,272

(43) Application published: **27.09.2008**

(45) Date of publication: **27.06.2010 Bull. 18**

(85) Commencement of national phase: **19.03.2007**

(86) PCT application:
US 2005/029297 (17.08.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/023583 (02.03.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):
LIU Chzhenguo (US)

(73) Proprietor(s):
INVISTA TEKNOLODZHIZ, S.A. R.L. (CH)

(54) COLOURED, OXYGEN-BINDING POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to coloured, oxygen-binding polymers and to articles made from such polymers. Molten resin is described, which contains a main polymer, an oxidisable organic polymer, a transition metal-based catalyst (CDF) and colouring substance, where the colouring substance gives articles a catalyst deactivation factor less than approximately 0.25 and does not increase the ion

binding energy of the transition metal-based catalyst by more than 1 eV. described also are coloured single-layer articles made from such a polymer composition, such as films, thermoformed trays or blow moulded containers.

EFFECT: articles made from the disclosed resin ensure long storage period of the packed product due to presence of colouring substances in the resin which do not deactivate the catalyst.

20 cl, 1 tbl, 2 ex

Уровень техники

1) Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к окрашенным, связывающим кислород полимерам и к изделиям, изготовленным из таких полимеров. В частности, оно относится к полимерным композициям, содержащим базовый полимер, окисляемый органический полимер, катализатор на основе переходного металла и красящее вещество. Красящее вещество выбирается из группы красящих веществ, которые полностью не деактивируют катализатор на основе переходного металла. Предпочтительное красящее вещество дает в изделиях, изготовленных из сплавленной полимерной композиции, значение фактора деактивации катализатора (CDF) менее чем примерно 0,25, предпочтительно менее чем 0,15, более предпочтительно менее чем 0,1 и наиболее предпочтительно менее чем 0,05. Настоящее изобретение также включает окрашенные однослойные изделия, изготовленные из такой полимерной композиции, имеющей желаемый CDF, такие как пленка, термоформованные лотки или формованные с раздувом контейнеры, которые обладают активными связывающими кислород свойствами.

2) Предшествующий уровень техники

Типичные полимеры, используемые при изготовлении пленки, термоформованных лотков или формованных с раздувом контейнеров, главным образом основаны на полиэфире, из-за его физических свойств. Подходящие полиэфиры могут быть гомополимерами, такими как полиэтилентерефталат (PET), полиэтиленафталят (PEN), или сополимерами каждого из них или обоих. Для формованных с раздувом контейнеров особенно удобен сополиэфир полиэтилентерефталата с изофталатом (PET/IP). Связывающие кислород полимеры хорошо известны и особенно удобны при производстве пищевой упаковки. Известно, что кислород может воздействовать на запах и вкус упакованного продукта, сокращая, таким образом, срок хранения пищевого продукта. Связывающие кислород упаковочные материалы, с другой стороны, вступают в реакцию с кислородом в процессе его прохождения сквозь упаковочный барьер. Таким образом, связывающие кислород упаковочные материалы уменьшают или устраняют запах и/или нежелательный вкус пищевого продукта или напитка, чрезмерно подвергнутых действию кислорода.

Типичными соединениями, связывающими кислород, являются органические полимерные молекулы, содержащие аллильные группы, такие как полимеры на основе полибутадиена или сополимеры полиэтилен/циклогексен, или содержащие бензильные группы, такие как полиамиды на основе метаксимиламинов, или их смеси. Использование окисляемых органических полимеров самих по себе приводит к сильно замедленному процессу окисления, но таким полимерам недостает физических свойств, например PET, и они очень дороги по сравнению с PET. Введение катализатора окисления в окисляемый полимер решает эту проблему.

Что касается окисляемых органических полимеров, упомянутых ранее, широко известен полиметаксимиленадипамид (известный под коммерческим названием MXD6). Кроме того, на предшествующем уровне техники обнаружено, что окисляемым органическим полимерам требуется катализатор на основе переходного металла, чтобы заставить их активно связывать кислород. Наиболее распространенный катализатор на основе переходного металла, описанный на предшествующем уровне техники, это соль кобальта.

PCT заявка на патент WO 98/12244 от имени изобретателей Кахила (Cahill) и др.,

переуступленная Amoco Corporation, раскрывает связывающий кислород состав, в котором ответственным окисляемым органическим полимером является полибутadiен, и катализатором для окисляемого органического полимера является соль переходного металла или другие соединения. Эта заявка раскрывает применимость такого состава как композиция с полимерами для упаковочных пленок и контейнеров для пищевой промышленности.

РСТ заявка на патент WO 99/48963 от имени Чинга (Ching) и др., переуступленная Chevron Chemical Company, раскрывает связывающий кислород состав, включающий в себя полимер или олигомер, имеющий по меньшей мере одну циклогексеновую группу или функциональную группу. Эта заявка также раскрывает использование переходных элементов в качестве катализатора для активации связывающего кислород состава. Катализаторы на основе переходного металла употребляются в виде солей и других составов. В этой ссылке также отмечается, что катализатор на основе кобальта является предпочтительным.

Использование катализатора на основе переходного металла для активизирования связывания кислорода в многослойных полиамидных контейнерах и композициях с полиэтилентерефталатом (PET) было раскрыто, например, в следующих патентах.

Патенты США № 5021515, 5639815 и 5955527 Кочрана (Cochran) и др. раскрывают использование кобальтовой соли как предпочтительного катализатора на основе переходного металла, а также полиметаксиленадипамида (MXD6) как предпочтительного окисляемого органического полимера.

Патенты США № 5281360 и 5866649 Хонга (Hong) и патент США № 6288161 Кима (Kim) также описывают композиции MXD6 с PET и катализатор из кобальтовой соли.

До последнего времени эти окисляемые органические полимеры использовались в качестве внутреннего слоя в многослойных пленках, термоформованных лотках или формованных с раздувом контейнерах. Для окрашенных изделий, например, зеленых, синих или янтарно-желтых бутылок, красящее вещество подмешивается в несвязывающий внешний или внутренний слой. В таких многослойных изделиях не происходит реакции между красящим веществом и катализатором на основе переходного металла, содержащимся в связывающем кислород слое. Имеется потребность в окрашенных однослойных пленках, листах и контейнерах для снижения цены многослойных процессов.

Общепринято, что окисление полимеров включает в себя свободнорадикальную реакцию с образованием гидропероксидов. Ионы переходного металла катализируют разложение гидропероксидов на радикальные группы, что значительно увеличивает скорость окисления и, таким образом, скорость связывания кислорода.

Неожиданно было обнаружено, что некоторые красящие вещества деактивируют катализатор после сплавления с ними и после этого (например, в изделии), делая его менее эффективным как катализатор. Таким образом, только некоторые красящие вещества могут быть использованы для однослойных связывающих кислород изделий, поскольку красящее вещество тесно перемешано в расплавленной фазе с катализатором на основе переходного металла, в отличие от прежних многослойных пленок, термоформованных лотков или формованных с раздувом контейнеров.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к использованию некоторых красящих веществ, которые полностью не деактивируют катализатор в однослойных активных связывающих кислород сплавленных полимерных системах. В самом широком смысле

настоящее изобретение включает композицию основного полимера, окисляемого органического полимера, катализатора на основе переходного металла и красящего вещества, которое полностью не деактивирует катализатор после сплавления. Необязательно в композицию может быть включен совместитель.

5 Объем настоящего изобретения в самом широком смысле также включает окрашенное однослойное изделие, такое как пленка, термоформованный лоток или формованный с раздувом контейнер, которое обладает связывающими кислород свойствами.

10 Объем настоящего изобретения в самом широком смысле также включает изделие, изготовленное из сплавленной полимерной смолы, содержащей основной полимер, окисляемый органический полимер, катализатор на основе переходного металла и красящее вещество, которое имеет цветовой фактор деактивации менее чем примерно 0,25.

15 Объем настоящего изобретения в самом широком смысле также включает сплавленную полимерную смолу, содержащую основной полимер, окисляемый органический полимер, катализатор на основе переходного металла и красящее вещество, которое не увеличивает энергию связи иона катализатора на основе переходного металла более чем на 1 эВ.

20 Подробное описание изобретения

Сплавленные составы или полимерные смолы по этому изобретению содержат: основной полимер, окисляемый органический полимер, катализатор на основе переходного металла, красящее вещество, которое не деактивирует катализатор, и, 25 необязательно, совместитель.

Спектр основных полимеров, используемых для упаковки, включает в себя, не ограничиваясь ими, полиэтилен, такой как, например, полиэтилен низкой плотности, полиэтилен очень низкой плотности, полиэтилен ультранизкой плотности, полиэтилен 30 высокой плотности и полиэтилен низкой линейной плотности; полиэферы, такие как, например, (PET), (PEN) и их сополимеры, такие как PET/IP; поливинилхлорид (PVC); поливинилиденхлорид (PVDC); и сополимеры этилена, такие как сополимер этилен/винилацетат, сополимеры этилен/алкил(мет)акрилат, сополимеры этилен/(мет)акриловая кислота, и иономеры. Также может использоваться композиция 35 различных полимеров.

Предпочтительным основным полимером является полиэфир и, в частности, PET и его сополимеры. Как правило, полиэферы могут быть приготовлены с помощью одного из двух процессов, а именно: (1) эфирного процесса и (2) кислотного процесса. 40 Эфирный процесс - это тот, в котором дикарбоновый эфир (например, диметилтерефталат) реагирует с этиленгликолем или другим диолом в реакции переэтерификации. Так как реакция является обратимой, как правило, необходимо удалять спирт (метанол, когда используется диметилтерефталат), чтобы полностью превратить исходные вещества в мономеры. Хорошо известны некоторые 45 катализаторы для использования в реакции переэтерификации. В прошлом каталитическая активность изолировалась с помощью введения фосфорного соединения, например полифосфорной кислоты в конце реакции переэтерификации. Главным образом, катализатор переэтерификации изолируется для предотвращения появления желтизны в полимере. Затем мономер подвергается поликонденсации, и 50 катализатором, используемым в этой реакции, обычно является соединение сурьмы, германия или титана, или их смесь.

Во втором способе изготовления полиэфира кислота (например, терефталевая

кислота) реагирует с диолом (например, этиленгликолем) в ходе прямой реакции этерификации, образуя мономер и воду. Эта реакция также является обратимой, подобно эфирному процессу, и, таким образом, чтобы провести реакцию до конца, вода должна удаляться. Этап прямой этерификации не требует катализатора.

Мономер затем подвергается поликонденсации для образования полиэфира точно так же, как и в эфирном процессе, и катализатор и используемые условия в общем такие же, как для эфирного процесса.

Температуры, давления и соответствующее оборудование для эфирного или кислотного процессов хорошо известны специалистам в данной области техники.

Для большинства упаковочных приложений этот полиэфир в фазе расплава охлаждается и далее полимеризуется до более высокой молекулярной массы в ходе твердофазной полимеризации.

Резюмируя, в эфирном процессе присутствуют два этапа, а именно: (1) переэтерификация, и (2) поликонденсация. В кислотном процессе присутствуют также два этапа, а именно: (1) прямая этерификация, и (2) поликонденсация. Твердофазная полимеризация часто используется для увеличения молекулярной массы.

Подходящие полиэферы синтезируются в реакции дикислотного или диэфирного компонента, содержащего по меньшей мере 65 мол.% терефталевой кислоты или C₁-C₄ диалкилтерефталата, предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, даже более предпочтительно по меньшей мере 95 мол.%, с диольным компонентом, содержащим по меньшей мере 65 мол.% этиленгликоля, предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, даже более предпочтительно по меньшей мере 95 мол.%. Также предпочтительно, чтобы дикислотным компонентом являлась терефталевая кислота, и диольным компонентом являлся этиленгликоль, образуя таким образом полиэтилентерефталат (PET). Молекулярный процент для всего дикислотного компонента составляет 100 мол.%, и молекулярный процент для всего диольного компонента составляет 100 мол.%.

Там, где полиэфирные компоненты модифицируются с помощью одного или более диольного компонента, отличного от этиленгликоля, подходящие диольные компоненты описываемого полиэфира могут быть выбраны из 1,4-циклогександиметанола, 1,2-пропандиола, 1,4-бутандиола, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 2-метил-1,3-пропандиола (2MPDO), 1,6-гександиола, 1,2-циклогександиола, 1,4-циклогександиола, 1,2-циклогександиметанола, 1,3-циклогександиметанола, и диолов, содержащих один или более атом кислорода в цепи, например диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, трипропиленгликоля, или смесей из них и им подобных. Вообще, эти диолы содержат от 2-х до 18-и, предпочтительно от 2-х до 8-и атомов углерода. Циклоалифатические диолы могут использоваться в их цис- или транс-конфигурациях, или в виде смеси обеих форм. Предпочтительными модифицирующими диольными компонентами являются 1,4-циклогександиметанол или диэтиленгликоль, или их смесь.

Там, где полиэфирные компоненты модифицируются с помощью одного или более кислотного компонента, отличного от терефталевой кислоты, подходящие кислотные компоненты (алифатические, алициклические или ароматические дикарбоновые кислоты) линейного полиэфира могут быть выбраны из, например, изофталевой кислоты, 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 1,3-циклогександикарбоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, себаценовой кислоты, 1,12-декандикарбоновой кислоты, 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты,

дибензойной кислоты или смеси из них и им подобных. При синтезе полимера часто является предпочтительным, чтобы использовалось функциональное производное его кислоты, такое как диметилвый, диэтиловый или дипропиловый эфир дикарбоновой кислоты. Ангидриды или галогениды этих кислот также могут использоваться там, где
5 это целесообразно. Эти кислотные модификаторы, как правило, замедляют скорость кристаллизации по сравнению с терефталевой кислотой. Наиболее предпочтительным является сополимер PET и изофталевой кислоты. Как правило, изофталева кислота присутствует в количестве от примерно 1 до примерно 10 мол.%, предпочтительно от
10 примерно 1,5 до примерно 6 мол.% сополимера.

Также, детально рассматриваемым в настоящем изобретении является модифицированный полиэфир, получаемый в реакции по меньшей мере 85 мол.% терефталата или из терефталевой кислоты, или из диметилтерефталата, с любым из
15 вышеприведенных сомономеров.

Вдобавок к полиэфиру, полученному из терефталевой кислоты (или диметилтерефталата) и этиленгликоля, или модифицированному полиэфиру, как изложено выше, настоящее изобретение также включает в себя использование 100% ароматической дикислоты, такой как 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, или
20 дибензойная кислота, или их сложных диэфиров, и модифицированного полиэфира, полученного в реакции по меньшей мере 85 мол.% дикарбоксилата из этих ароматических дикислоты/диэфира с любым из вышеуказанных сомономеров.

Подходящими окисляемыми органическими полимерами являются органические полимерные молекулы, содержащие аллильные группы, такие как полимеры на основе
25 полибутадиена, или сополимеры полиэтилен/циклогексен, или содержащие бензильные группы, такие как полиамиды на основе метаксилиламинов или их смеси.

Предпочтительно, чтобы окисляемый органический полимер выбирался из группы частично ароматических полиамидов, в которых амидная связь содержит по меньшей
30 мере одно ароматическое кольцо и неароматическую группу. Предпочтительные частично ароматические полиамиды включают в себя: полиметаксилиленадипамид; полигексаметиленизофталамид; сополимер гексаметиленадипамида с изофталамидом; сополимер гексаметиленадипамида с терефталамидом; или смеси двух или трех из них.

Наиболее предпочтительным является полиметаксилиленадипамид, иначе известный под коммерческим названием MXD6.

Предпочтительный диапазон для окисляемого органического полиамида составляет от 1 до 10% по весу от состава, в зависимости от требуемого газового
40 барьера, требуемого для контейнера.

Вместе с полимерным компонентом и окисляемым органическим полимером, состав по настоящему изобретению включает в себя соединение переходного металла в качестве катализатора, таким образом создавая связывающую кислород композицию после сплавления. Катализатор делает композицию «активной»,
45 связывающей кислород полимерной композицией. Катализатор на основе переходного металла может быть солью, которая включает в себя металл, выбранный из первой, второй или третьей групп переходных элементов периодической системы химических элементов. Металл предпочтительно представляет собой Rh, Ru или один из элементов
50 в группах элементов от Sc до Zn (т.е., Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn), более предпочтительно по меньшей мере один из Mn, Fe, Co, Ni и Cu и наиболее предпочтительно - Co. Подходящие анионы для таких солей включают в себя, не ограничиваясь, хлорид, ацетат, октоат, олеат, стеарат, пальмитат, 2-этилгексанат,

неодеканоат, нафтенат. Предпочтительное количество катализатора на основе переходного металла находится в диапазоне от примерно 25 до примерно 300 ч/млн по весу от полимерной композиции.

5 В случае, когда связывающий кислород полимер несовместим с основным полимером, ионный совместитель может использоваться для уменьшения размера домена окисляемого органического полимера, таким образом уменьшая матовость изделия. Ионный совместитель предпочтительно является сополиэфиром, содержащим солевую группу сульфоната металла. Металлическим ионом сульфонатной соли

10 может быть Na⁺, Li⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Ca⁺⁺ и им подобный. Сульфонатная солевая группа присоединяется к ядру ароматической кислоты, например к ядру бензола, нафталина, дифенила, оксидифенила, сульфонилдифенила или метиленидифенила. Предпочтительно, чтобы ядром ароматической кислоты являлись сульфоталевая кислота, сульфотерефталевая кислота, сульфоизофталевая кислота, 4-

15 сульфонафталин-2,7-дикарбоновая кислота и их сложные эфиры. Наиболее предпочтительно, чтобы сульфомономер являлся 5-натрийсульфоизофталевой кислотой или 5-цинксульфоиофталевой кислотой, и наиболее предпочтительно их диалкиловым эфиром, таким как диметиловый эфир (SIM) и гликолевый эфир (SIPEG). Предпочтительный диапазон для 5-натрийсульфоизофталевой или 5-

20 цинксульфоиофталевой кислот, для снижения матовости изделия, составляет от 0,1 до 2,0 мол.% от композиции или состава. Хотя это и не необходимо, в композиции основной полимер/окисляемый органический полимер могут быть использованы добавки. Традиционно известные

25 добавки включают в себя, не ограничиваясь одной добавкой, наполнитель, разветвитель, перегревающий агент, антиблокирующий агент, антиоксидант, антистатик, биоцид, газообразователь, связующий агент, замедлитель горения, термостабилизатор, эластификатор, стабилизаторы УФ и видимого света,

30 отвердитель, смазочное вещество, пластификатор, технологическую добавку, уксусноальдегидный и другие поглотители, и добавку, снижающую трение, или их смеси. Как и в случае красящего вещества, эти добавки должны выбираться так, чтобы не деактивировать катализатор на основе переходного металла. Сплавленная композиция основного полимера, окисляемого органического

35 полимера, катализатора на основе переходного металла (и, необязательно, ионного совместителя) легко приготавливается добавлением компонент в приемное отверстие литейной формовочной машины, которая: (i) производит заготовку, которая может быть ориентированно формована раздувом в форму контейнера, (ii) производит

40 пленку, которая может быть направлена на упаковочные цели, (iii) производит лист, который может быть термоформован в пищевой лоток, или (iv) производит контейнер, выполненный литейным формованием. Смесительная зона экструдера должна иметь конструкцию с возможностью производства гомогенной композиции. Эти этапы процесса пригодны для формовки бутылок для газированных

45 безалкогольных напитков, воды или пива, упаковочной пленки и термоформованных лотков. Настоящее изобретение может использоваться в любом из традиционно известных процессов производства полимерных контейнеров, пленок или лотков. После тщательного исследования было найдено, что некоторые красящие вещества

50 связываются с катализатором на основе переходного металла после сплавления композиции и впоследствии. Каждый катализатор на основе переходного металла имеет ион, способный реагировать с соединениями, что может образовывать более стабильное соединение. Хотя это теоретически не подтверждено, полагают, что это

соединение иона катализатора на основе переходного металла с некоторым красящим веществом мешает катализатору на основе переходного металла выполнять каталитические функции для окисления окисляемого полимера.

Переходные металлы уникальны в том, что электронная конфигурация этих элементов характеризуется наличием заполненной внешней орбитали и не полностью заполненной орбитали, предшествующей внешней. Это позволяет переходным металлам проявлять огромное число степеней окисления, и легкость перехода из одного валентного состояния в другое, как полагают, является причиной того, что они катализируют окисление окисляемого полимера. Хорошо известно, что ионы переходных металлов могут связывать лиганды, давая координационные соединения или комплексы. Полагают, что некоторые красящие вещества имеют лиганды, что будет приводить к образованию таких координационных соединений с ионами переходных металлов.

Доказательство такого связывания с красящими веществами было продемонстрировано с помощью использования фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии (XPS). Энергия связи иона переходного металла в присутствии красящего вещества, которое не деактивирует каталитические окислительные свойства переходного металла, не изменялась, тогда как в присутствии красящего вещества, которое, напротив, деактивирует каталитические окислительные свойства переходного металла, энергия связи иона увеличивалась на величину от 1 до 2 электронвольт. Это показывает, что ион переходного металла в присутствии красящего вещества, которое деактивирует окисление окисляемого полимера, связывается с красящим веществом.

Методы тестирования

1. Кислород и проницаемость

Поток кислорода в пленочных образцах при относительной влажности ноль процентов, при давлении в одну атмосферу и при 23°C измерялся на Mococon Ox-Tran model 2/21 (MOCOON Minneapolis, MN). Смесь 98% азота с 2% водорода использовалась в качестве транспортирующего газа, и 100% кислород использовался в качестве тестового газа. Перед тестированием пробные фрагменты были выдержаны в азоте внутри установки как минимум в течение двадцати четырех часов для удаления остатков атмосферного кислорода, растворенного в матрице PET. Выдерживание продолжалось, пока не получалась устойчивая опорная линия, когда поток кислорода изменялся менее, чем на один процент в тридцатиминутном цикле. Потом в тестовую ячейку вводился кислород. Снижение количества кислорода измерялось от 0 до 50 часов. Из обработанных данных получался эффективный коэффициент прохождения (APC) как функция от времени воздействия кислорода ($\text{cc}(\text{sTr}).\text{cm})/(\text{m}^2.\text{atm}.\text{day})$), эти единицы нормируют относительную проницаемость на толщину пленки. Полученные данные APC не являются значением установившегося состояния нормальных коэффициентов прохождения. APC - это данные, получаемые, чтобы характеризовать прохождение кислорода в фиксированный момент времени, даже хотя этот коэффициент медленно меняется со временем. Эти изменения слишком малы, чтобы быть обнаруженными в течение времени, необходимого для измерения их значения в любой фиксированный момент времени. Вычисление кислородной проницаемости было выполнено методом для расчета коэффициентов прохождения для полимеров по литературе, на основе второго закона диффузии Фика с соответствующими граничными условиями. Литературными источниками являются: Sekelik et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, Volume 37, Pages 847-

857. Вторым литературным источником является Qureshi et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, Volume 38, Pages 1679-1686. Третьим литературным источником является Polyakova, et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, Volume 39, Pages 1889-1899.

5 Все значения проницаемости пленок приведены в единицах $(\text{cc}(\text{sTP})\cdot\text{cm})/(\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day})$. Фактор деактивации катализатора (CDF) определяется как: (кислородная проницаемость основного полимера, окисляемого органического полимера, катализатора на основе переходного металла и 0,25 мас.% красящего

10 вещества)/(кислородная проницаемость основного полимера и окисляемого органического полимера).

CDF, равный 1, соответствует полной деактивации, и CDF, равный 0, соответствует отсутствию деактивации катализатора окисления.

2. XPS анализ

15 200 ч/млн раствор соли переходного металла и примерно 1% по весу красящего вещества был приготовлен в 5 г трифторуксусной кислоты. Раствор встряхивался для получения однородного раствора.

Этот ранее полученный однородный раствор был напылен методом

20 центрифугирования на предметное стекло размером $1\times 1\text{ см}^2$. Объем раствора, использованного для напыления, составлял примерно 100 мкл. Напылительная машина, использованная для целей напыления, была модели Speedline Technologies Model 6708D. Предметное стекло было помещено на вращающийся диск, и раствор

25 лился по каплям, когда предметное стекло вращалось с постоянной скоростью в 1200 об/мин. Оно было оставлено далее вращаться с такой же скоростью в 1200 об/мин в течение еще 30 секунд, с последующим подъемом скорости до 1500 об/мин за 2 секунды и вращением с такой скоростью в течение 10 секунд. После этого вращающийся диск тормозился в течение 6 секунд. Напыленные методом

30 центрифугирования образцы помещались под вакуум при 50-60°C на 6-8 часов для удаления растворителя. Предметное стекло, содержащее соль переходного металла и красящее вещество, исследовалось с помощью XPS.

Использованным XPS-прибором был Perkin Elmer ESC A, при условиях: энергия пропускания - 93 эВ, давление в камере - 10^{-8} Торр, излучающий электрод Al-Ka (1486,6

35 эВ). Было снято и усреднено пятьдесят циклов сканирования в области энергии связи переходного металла.

Пример 1

Промышленная бутылочная PET смола T2201 (INVISTA Spartanburg, South Carolina,

40 USA) использовалась как основная смола, составлялась композиция с сополиэфиром натрий 5-сульфоизофталевой кислоты для получения 0,11 мол.% сульфоизофталевой кислоты. Окисляемым органическим полимером был Type 6007 полиметаксидиленадипамид (MXD6) производства Mitsubishi Gas Chemical, Tokyo Japan при концентрации 5 мас.% от веса всей смеси. Переходным металлом являлся стеарат

45 кобальта при уровне 60 ч./млн кобальта от веса всей смеси. Эта композиция основной смолы, MXD6 и стеарата кобальта сплавлялась с различными красящими веществами при концентрации 0,25 мас.% по весу композиции, и вещество отливало в заготовки. Заготовки ориентировано формовались раздувом в стандартные 0,6-литровые

50 бутылки. Кислородная проницаемость боковых стенок бутылки измерялась через 50 часов и сравнивалась с проницаемостью 0,133 и 0,0004 $(\text{cc}(\text{sTP})\cdot\text{cm})/(\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day})$ для контрольного PET с 5 мас.% MXD6 и PET-MXD6 с солью переходного металла (60 ч./млн Co), оба в отсутствии красящего вещества соответственно. Результаты

использования красящих веществ различных типов и от разных поставщиков представлены в Таблице 1.

		Таблица 1	
Индекс цвета	Тип красящего вещества	Проницаемость (cc(STP).cm)/ (m ² .atm. day)	CDF
	Нет	0,000	0
5 Сольвент Желтый 114	Хинолиновый краситель	0,000	0,000
Сольвент Красный 195	Азокраситель	0,002	0,015
10 Сольвент Голубой 97	Антрахиновый краситель	0,002	0,017
Сольвент Желтый 114	Хинофталоновый краситель	0,005	0,038
Сольвент Красный 179	Периновый краситель	0,008	0,058
Сольвент Красный 135	Периновый краситель	0,050	0,374
Сольвент Коричневый 53	Азометиновый краситель	0,056	0,421
Сольвент Желтый 93	Метиновый краситель	0,057	0,431
15 Пигмент Голубой 15:3	Фталоцианиновый пигмент	0,106	0,797
Сольвент Зеленый 3	Антрахиновый краситель	0,133	1,000
Сольвент Голубой 67	Фталоцианиновый пигмент	0,133	1,000

Как видно из этой таблицы, нет корреляции CDF с (химическим) типом красящего вещества. Например, антрахиновый голубой краситель имеет CDF 0,017, тогда как красящее вещество антрахиновый зеленый имело CDF 1,00. Красящие вещества с CDF меньше чем примерно 0,25 находятся в объеме настоящего изобретения.

Пример 2

25 Раствор ацетата кобальта тетрагидрата (контрольный), с Сольвентом "Красный 195" и Сольвентом "Зеленый 3" были приготовлены и исследованы с помощью XPS, как обсуждалось выше. Энергия связи $2p_{3/2}$ для кобальта составляет 778,1 эВ (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition). Энергия связи для контрольной степени окисления Co(II), как было измерено, составляет 780,8 эВ, и в присутствии Сольвента "Красный 195" (CDF 0,014) осталась 780,8 эВ, тогда как в присутствии Сольвента "Зеленый 3" (CDF 0,899) энергия связи возросла до 783,2 эВ.

Этот анализ показывает, что красящее вещество, которое деактивирует катализатор на основе переходного металла, при окислении окисляемого полимера обнаруживает координационную связь с ионом переходного металла.

35 Хотя были подробно описаны отдельные варианты осуществления изобретения, следует понимать, что изобретение не ограничивается соответственно в объеме, но и включает в себя все изменения и модификации, идущие в духе и терминах прилагаемой к этому формулы.

40

Формула изобретения

1. Сплавленная смола для упаковочных изделий, содержащая: основной полимер, окисляемый органический полимер, катализатор на основе переходного металла и красящее вещество, так что изделие, изготовленное из упомянутой сплавленной смолы, имеет значение фактора деактивации CDF менее чем примерно 0,25.

2. Сплавленная смола по п.1, в которой упомянутое красящее вещество не увеличивает энергию связи иона катализатора на основе переходного металла более чем на 1 эВ.

50 3. Сплавленная смола по п.1, в которой упомянутым основным полимером является полиэфир.

4. Сплавленная смола по п.3, в которой упомянутым полиэфиром является сополиэфир полиэтилентерефталата.

5. Сплавленная смола по п.1, в которой упомянутым окисляемым органическим полимером является частично ароматический полиамид.

6. Сплавленная смола по п.5, в которой упомянутым частично ароматическим полиамидом является полиметаксиленадипамид MXD6.

7. Сплавленная смола по п.1, в которой упомянутым окисляемым органическим полимером является полибутадиен.

8. Сплавленная смола по п.1, в которой упомянутым катализатором на основе переходного металла является соль кобальта.

9. Сплавленная смола по п.8, в которой упомянутой солью кобальта является стеарат кобальта.

10. Сплавленная смола по п.1, в которой упомянутая смола содержит ионный совместитель.

11. Сплавленная смола по п.10, в которой упомянутым совместителем является сополиэфир, содержащий сульфонатную соль металла.

12. Сплавленная смола по п.11, в которой упомянутой сульфонатной солью металла является 5-натрийсульфоизофталева кислота.

13. Окрашенный полиэфирный однослойный контейнер, имеющий скорость прохождения кислорода менее $0,01 \text{ (cm}^3\text{(STp)·cm)/(m}^2\text{·атм·день)}$, причем упомянутый контейнер содержит сплавленную композицию основного полимера, окисляемого органического полимера, катализатора на основе переходного металла и красящего вещества, так что упомянутый однослойный контейнер имеет фактор деактивации катализатора CDF менее чем примерно 0,25.

14. Контейнер по п.13, в котором упомянутое красящее вещество не увеличивает энергию связи иона катализатора на основе переходного металла более чем на 1 эВ.

15. Контейнер по п.13, в котором упомянутым катализатором на основе переходного металла является соль кобальта.

16. Контейнер по п.15, в котором упомянутой солью кобальта является стеарат кобальта.

17. Контейнер по п.13, в котором упомянутым основным полимером является полиэфир или сополиэфир и упомянутым окисляемым органическим полимером является частично ароматический полиамид, полибутадиен или сополимер полиэтилен/циклогексен.

18. Однослойная пленка, термоформуемый лоток или формованный с раздувом контейнер, имеющие скорость прохождения кислорода менее

$0,01 \text{ (cm}^3\text{(STp)·cm)/(m}^2\text{·атм·день)}$, упомянутые пленка, термоформуемый лоток или контейнер образованы из сплавленной композиции основного полимера, окисляемого органического полимера, катализатора на основе переходного металла и красящего вещества.

19. Полимерная композиция для упаковочных изделий, включающая: сплавленную композицию основного полимера, окисляемого органического полимера, катализатора на основе переходного металла и красящего вещества, так что упомянутая композиция не увеличивает энергию связи иона катализатора на основе переходного металла более чем на 1 эВ.

20. Полимерная композиция по п.19, в которой упомянутая композиция имеет значение фактора деактивации CDF менее чем примерно 0,25.