



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 845**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05786508 .1**
96 Fecha de presentación : **17.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1778791**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **Polímeros aceptores de oxígeno coloreados.**

30 Prioridad: **17.08.2004 US 602272 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73 Titular/es: **INVISTA Technologies S.à.r.l.**
Talstrasse 80
8001 Zürich, CH

72 Inventor/es: **Liu, Zhenguo**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 310 845 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).

ES 2 310 845 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros aceptores de oxígeno coloreados.

5 Antecedentes

1) Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a polímeros aceptores de oxígeno coloreados y artículos hechos a partir de dichos polímeros. En particular, se refiere a mezclas poliméricas que contienen un base polimérica, un polímero orgánico oxidable, un catalizador de metal de transición, y un colorante. El colorante se selecciona entre un grupo de colorantes que no desactivan completamente el catalizador de metal de transición. Un colorante preferido, produce un artículo hecho a partir de la mezcla polimérica fundida, un Factor de Desactivación de Catalizador (CDF) menor de aproximadamente 0,25, preferiblemente menor de 0,15, más preferiblemente menor de 0,1, y aún más preferiblemente menor de 0,05. La presente invención comprende también un artículo monocapa coloreado hecho a partir de dichas mezclas poliméricas que tienen el CDF descrito, tales como una película, bandeja termoformada, o recipiente moldeado por soplado, que tiene propiedadesceptoras de oxígeno activo.

2) Técnica anterior

20 Los polímeros típicos usados en la preparación de películas, bandejas termoformadas, o recipientes moldeados por soplado, se basan fundamentalmente en poliéster debido a sus propiedades físicas. Los poliésteres adecuados pueden ser homopolímeros tales como polietilentereftalato (PET), polietilennaftalato (PEN), o copolímeros de cualquiera o ambos. Para recipientes moldeados por soplado, el copoliéster de polietilentereftalato isoftalato (PET/IP) es particularmente útil.

30 Los polímeros aceptores de oxígeno se conocen bien y son especialmente útiles en el envasado de alimentos. Se sabe que el oxígeno puede tener un efecto sobre el olor y sabor de los alimentos envasados acortando de esta manera la vida útil del alimento. Los materiales de envasado aceptores de oxígeno, por otro lado, reaccionan con oxígeno que está en el proceso de atravesar la barrera de envasado. Por lo tanto, el material de envasado aceptor de oxígeno reduce o elimina el olor y/o sabor indeseable de alimentos o bebidas expuestos excesivamente a oxígeno.

35 Los compuestos aceptores de oxígeno típicos son moléculas de polímero orgánico oxidable que contienen posiciones arílicas tales como polímeros basados en polibutadieno, o copolímeros de polietileno/ciclohexeno, o que contienen posiciones bencílicas tales como poliamidas basadas en m-xililamina, o mezclas de estas. El uso de polímeros orgánicos oxidables por sí mismos da como resultado un procedimiento oxidativo muy lento, aunque dichos polímeros carecen de las propiedades físicas deseadas de PET, por ejemplo, y son muy costosos comparados con PET. La incorporación de un catalizador de oxidación en el polímero oxidable resuelve este problema.

40 Con respecto a los polímeros orgánicos oxidables mencionados anteriormente, poli(m-xililen adipamida) (conocida en el mercado como MXD6) se conoce ampliamente. Además, la técnica anterior describe que los polímeros orgánicos oxidables necesitan un catalizador de metal de transición para hacer que acepte oxígeno activamente. El catalizador de transición más habitual descrito por la técnica anterior es una sal de cobalto.

45 La Solicitud de Patente PCT WO 98/12244 en nombre de los inventores Cahill *et al.* y cedida a Amoco Corporation describe una composición aceptor de oxígeno en la que el polímero orgánico oxidable crítico es polibutadieno y el catalizador para el polímero orgánico oxidable una sal de metal de transición u otros compuestos. Esta solicitud describe la utilidad de dicha composición como mezcla con polímeros para películas de envasado y recipientes para la industria alimentaria y de bebidas.

50 La Solicitud de Patente PCT WO 99/48963 en nombre de Ching *et al.* y cedida a Chevron Chemical Company describe una composición aceptor de oxígeno que incluye un polímero u oligómero que tiene al menos un grupo o funcionalidad ciclohexeno. Esta solicitud describe también el uso de elementos de transición como catalizador para activar la composición aceptor de oxígeno. Los catalizadores de metal de transición se emplean en forma de sales y otras composiciones. Esta referencia indica también que se prefiere cobalto, un catalizador de metal de transición.

El uso de un catalizador de metal de transición para promover los aceptores de oxígeno en recipientes multicapa de poliamida, y mezclas con polietilentereftalato (PET), se ha descrito en las siguientes patentes, por ejemplo.

60 Patentes de Estados Unidos N° 5.021.515, 5.639.815 y 5.955.527 de Cochran *et al.* describen el uso de una sal de cobalto como el catalizador de metal de transición preferido y poli(m-xililen adipamida) (MXD6) como el polímero orgánico oxidable preferido.

65 Las Patentes de Estados Unidos N° 5.281.360 y 5.866.649 de Hong, y la Patente de Estados Unidos N° 6.288.161 de Kim describen también mezclas de MXD6 con PET y un catalizador de sal de cobalto.

Hasta hace poco, estos polímeros orgánicos oxidables se habían usado como una capa interna en películas multicapa, bandejas termoformadas o recipientes moldeados por soplado. Para artículos coloreados, tales como botellas

verdes, azules o ámbar, el colorante se mezcla en las capas externa e interna no aceptoras. En dichos artículos multicapa no hay reacción entre el colorante y el catalizador de metal de transición contenido en la capa de aceptores de oxígeno. Hay necesidad de películas monocapa coloreadas, láminas y recipientes para reducir el coste de los procedimientos multicapa.

5 Generalmente se acepta que la oxidación de polímeros implica una reacción con radicales libre con formación de hidroperóxidos. Los iones de metal de transición catalizan la descomposición de hidroperóxidos en especies radicáticas que aceleran en gran medida la velocidad de oxidación y, de esta manera, la velocidad de los aceptores de oxígeno.

10 Sorprendentemente, se ha descubierto que ciertos colorantes desactivan el catalizador, después de la mezcla en estado fundido y posteriormente (tal como en un artículo), haciéndoles menos eficaces como catalizador. De esta manera, únicamente ciertos colorantes pueden usarse para artículos aceptores de oxígeno monocapa ya que el colorante se mezcla íntimamente en una fase fundida con el catalizador de metal de transición, a diferencia de la película multicapa, bandejas termoformadas, o recipientes moldeados por soplado anteriores.

15 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere al uso de ciertos colorantes que no desactivan completamente el catalizador en sistemas poliméricos monocapa mezclados en estado fundido aceptores de oxígeno activo. En el sentido más amplio la presente invención comprende una mezcla de una base polimérica, un polímero orgánico oxidable, un catalizador de metal de transición, y un colorante que no desactiva completamente el catalizador después de la mezcla en estado fundido. Opcionalmente puede incluirse un compatibilizador en la mezcla.

El ámbito más amplio de la presente invención comprende también un artículo monocapa coloreado, tal como una película, bandeja termoformada, o recipiente moldeado por soplado, que tiene propiedades aceptoras de oxígeno activo.

El ámbito más amplio de la presente invención comprende también un artículo hecho a partir de una resina polimérica mezclada en estado fundido que comprende una base polimérica, un polímero orgánico oxidable, un catalizador de metal de transición, y un colorante que tiene un Factor de Desactivación de Color menor de aproximadamente 0,25.

El ámbito más amplio de la presente invención comprende también una resina polimérica mezclada en estado fundido que comprende una base polimérica, un polímero orgánico oxidable, un catalizador de metal de transición, y un colorante que no aumenta la energía de unión del ión catalizador de metal de transición en más de 1 eV.

35 **Descripción detallada de la invención**

Las composiciones o resinas poliméricas mezcladas en estado fundido de esta invención comprenden: una base polimérica, un polímero orgánico oxidable, un catalizador de metal de transición, un colorante que no desactiva el catalizador, y opcionalmente un compatibilizador.

Los polímeros base usados para envasado incluyen, aunque sin limitación, polietileno tal como, por ejemplo, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno de densidad ultra-baja, polietileno de alta densidad, y polietileno lineal de baja densidad; poliésteres tales como, por ejemplo, (PET), (PEN) y sus copolímeros tales como PET/IP; policloruro de vinilo (PVC); policloruro de vinilideno (PVDC); y copolímeros de etileno tales como copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/ácido (met)acrílico, e ionómeros. Pueden usarse también mezclas de diferentes polímeros base.

La base polimérica preferida es poliéster, y en particular PET y sus copolímeros. Generalmente los poliésteres pueden prepararse por uno de dos procedimientos, en concreto: (1) el procedimiento con éster y (2) el procedimiento con ácido. El procedimiento con éster es cuando un éster dicarboxílico (tal como dimetil tereftalato) se hace reaccionar con etilenglicol u otro diol en una reacción de intercambio de éster. Como la reacción es reversible, generalmente es necesario retirar el alcohol (metanol cuando se emplea dimetil tereftalato) para convertir completamente los materiales de partida en monómeros. Ciertos catalizadores se conocen bien para usar en la reacción de intercambio de éster. En el pasado, la actividad catalítica se secuestraba introduciendo un compuesto de fósforo, por ejemplo ácido polifosfórico, al final de la reacción de intercambio de éster. Ante todo, el catalizador de intercambio de éster se secuestraba para evitar que ocurriera amarilleo en el polímero.

Después el monómero experimenta policondensación y el catalizador empleado en esta reacción generalmente es un compuesto de antimonio, germanio, o titanio, o una mezcla de estos.

En el segundo procedimiento para preparar el poliéster, se hace reaccionar un ácido (tal como ácido tereftálico) con un diol (tal como etilenglicol) por una reacción de esterificación directa produciendo monómero y agua. Esta reacción es reversible también como el procedimiento con éster y, de esta manera, para que la reacción se complete el agua debe retirarse. La etapa de esterificación directa no requiere un catalizador. El monómero experimenta después policondensación para formar un poliéster justo como en el procedimiento con éster, y el catalizador y las condiciones empleadas son generalmente las mismas que aquellas para el procedimiento con éster.

ES 2 310 845 T3

Las temperaturas, presiones, y equipo asociado con el procedimiento con éster o ácido las conocen bien los especialistas en la técnica. Para la mayoría de aplicaciones de envasado este poliéster en fase fundida se enfría y se polimeriza adicionalmente a un mayor peso molecular mediante una polimerización en estado sólido.

- 5 En resumen, en el procedimiento con éster hay dos etapas, en concreto: (1) un intercambio de éster, y (2) policondensación. En el procedimiento con ácido hay también dos etapas, en concreto: (1) esterificación directa, y (2) policondensación. La polimerización en estado sólido se usa a menudo para aumentar el peso molecular.

10 Los poliésteres adecuados se producen a partir de la reacción de un componente diácido o diéster que comprende al menos un 65% en moles de ácido tereftálico o dialquilo $C_1 - C_4$ tereftalato, preferiblemente al menos el 70% en moles, más preferiblemente al menos el 75% en moles, aún más preferiblemente, al menos el 95% en moles, y un componente diol que comprende al menos el 65% en moles de etilenglicol, preferiblemente al menos el 70% en moles, más preferiblemente al menos el 75% en moles, aún más preferiblemente al menos el 95% en moles. También es preferible que el componente diácido sea ácido tereftálico y el componente diol sea etilenglicol, formando de esta manera polietilentereftalato (PET). El porcentaje en moles para todo el componente diácido hace un total del 100% en moles, y el porcentaje en moles para todo el componente diol hace un total del 100% en moles.

20 Cuando los componentes poliéster se modifican mediante uno o más componentes diol distintos de etilenglicol, los componentes diol adecuados del poliéster descrito pueden seleccionarse entre 1,4-ciclohexanedimetanol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol (2MPDO), 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, y dioles que contienen uno o más átomos de oxígeno en la cadena, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, o mezclas de estos, y similares. En general, estos dioles contienen de 2 a 18, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Pueden emplearse dioles cicloalifáticos en su configuración cis o trans, o en forma de una mezcla de ambas formas.

25 Los componentes diol modificadores preferidos son 1,4-ciclohexanodimetanol o dietilenglicol, o una mezcla de estos.

Cuando los componentes poliéster se modifican mediante uno o más componentes ácido distintos de ácido tereftálico, los componentes ácido adecuados (ácidos alifático, alicíclico o aromático) del poliéster lineal pueden seleccionarse, por ejemplo, entre ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido bibenzoico, o mezclas de estos y similares. En la preparación de polímero, a menudo es preferible usar un derivado de ácido funcional del mismo tal como dimetilo, dietil o dipropil éster del ácido dicarboxílico. Los anhídridos o haluros de ácido de estos ácidos pueden emplearse también cuando sea práctico. Estos modificadores de ácido generalmente retardan la velocidad de cristalización comparado con el ácido tereftálico. El más preferido es el copolímero de PET y ácido isoftálico. Generalmente el ácido isoftálico está presente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10% en moles, y preferiblemente de aproximadamente el 1,5 al 6% en moles del copolímero.

30

35

Se contempla también particularmente en la presente invención un poliéster modificado hecho haciendo reaccionar al menos un 85% en moles de tereftalato de ácido tereftálico o dimetil-tereftalato con cualquiera de los comonomeros anteriores.

40

Además del poliéster hecho a partir del ácido tereftálico (o dimetil tereftalato) y etilenglicol, o un poliéster modificado como se ha indicado anteriormente, la presente invención también incluye el uso de 100% de un diácido aromático tal como ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico o ácido bibenzoico, o sus diésteres, y un poliéster modificado hecho haciendo reaccionar al menos un 85% en moles del dicarboxilato entre estos diácidos/diésteres aromáticos con cualquiera de los comonomeros anteriores.

45

Los polímeros orgánicos oxidables son moléculas poliméricas que contienen posiciones arílicas tales como polímeros basados en polibutadieno o copolímeros de polietileno/ciclohexeno, o que contienen posiciones bencílicas tales como poliamidas basada en m-xililamina, o mezclas de estas.

50

Preferiblemente, el polímero orgánico oxidable se selecciona entre el grupo de poliamidas parcialmente aromáticas en el que la unión amida contiene al menos un anillo aromático y una especie no aromática. Las poliamidas parcialmente aromáticas preferidas incluyen: poli(m-xililen adipamida); poli(hexametilen isoftalamida); poli(hexametilen adipamida-co-isoftalamida); poli(hexametilen adipamida-co-tereftalamida); poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida); o mezclas de dos o más de estas. La más preferida es poli(m-xililen adipamida) conocida también en el mercado como MXD6.

55

El intervalo preferido de poliamida orgánica oxidable es del 1 al 10% en peso de la composición dependiendo de la barrera para gas requerida para el recipiente.

60

En combinación con el componente polimérico y el polímero orgánico oxidable, la composición de la presente invención incluye un compuesto de metal de transición como catalizador, creando de esta manera una mezcla aceptora de oxígeno después de mezclar en estado fundido. El catalizador convierte la mezcla en una mezcla polimérica aceptora de oxígeno "activa". El catalizador de metal de transición puede ser una sal que incluye un metal seleccionado entre la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla Periódica. El metal preferiblemente es Rh, Ru, o uno de los elementos de la serie de Sc a Zn (es decir, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y Zn), más preferiblemente al menos uno de Mn, Fe, Co, Ni, y Cu, y aún más preferiblemente Co. Los aniones adecuados para dichas sales

65

ES 2 310 845 T3

incluyen, aunque sin limitación, cloruro, acetato, octoato, oleato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato, y naftenato. La cantidad preferida del catalizador de metal de transición está en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 300 ppm en peso, basado en la mezcla polimérica.

5 En el caso de que el polímero aceptor de oxígeno sea incompatible con la base polimérica, puede usarse un compatibilizador iónico para reducir el tamaño de dominio del polímero orgánico oxidable, reduciendo de esta manera la turbidez del artículo. El compatibilizador iónico es preferiblemente un copoliéster que contiene un grupo sal sulfonato metálico. El ión metálico de la sal sulfonato puede ser Na⁺, Li⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Ca⁺⁺ y similares. El grupo sal sulfonato se une a un núcleo de ácido aromático tal como un núcleo de benceno, naftaleno, difenilo, oxidifenilo, sulfonildifenilo, o metilenodifenilo.

15 Preferiblemente, el núcleo de ácido aromático es ácido sulfoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, y sus ésteres. Más preferiblemente, el sulfomonómero es ácido 5-sodiosulfoisoftálico o ácido 5-cincsulfoisoftálico, y aún más preferiblemente sus dialquil ésteres tales como el dimetil éster (SIM) y glicol éster (SIPEG). El intervalo preferido de ácido 5-sodiosulfoisoftálico o 5-cincsulfoisoftálico para reducir la turbidez del artículo es del 0,1 al 2,0% en moles de la mezcla o composición.

20 Aunque no se requiere, pueden usarse aditivos en la mezcla base polimérica/polímero orgánico oxidable. Los aditivos conocidos convencionales incluyen, aunque sin limitación un aditivo de una carga, agente de ramificación, agente de recalentamiento, agente anti-bloqueo, antioxidante, agente antiestático, biocida, agente de soplado, agente de acoplamiento, retardante de llama, estabilizador térmico, modificador de impacto, estabilizador UV y de luz visible, adyuvante de cristalización, lubricante, plastificante, adyuvante de procesamiento, acetaldehído y otros aceptores, y agentes de deslizamiento o una mezcla de los mismos. Como en el caso del colorante, estos aditivos deben elegirse para que no desactiven el catalizador de metal de transición.

25 La mezcla fundida de base polimérica, polímero orgánico oxidable, catalizador de metal de transición (y opcionalmente un compatibilizador iónico) se prepara convenientemente añadiendo los componentes en la boca de la máquina de moldeo por inyección que: (i) produce una preforma que puede moldearse por estirado y soplado en la forma del recipiente, (ii) produce una película que puede orientarse hacia una película de envasado, (iii) produce una lámina que puede termoformarse en una bandeja para alimentos, o (iv) produce un recipiente moldeado por inyección. La sección de mezcla de la extrusora debe ser de un diseño tal que produzca una mezcla homogénea.

30 Estas etapas del procedimiento funcionan bien para formar botellas para refrescos carbonatados, agua o cerveza, películas de envasado y bandejas termoformadas. La presente invención puede emplearse en cualquiera de los procedimientos conocidos convencionales para producir un recipiente polimérico, película o bandeja.

40 Después de una investigación considerable, se ha descubierto que ciertos colorantes se unen con el catalizador de metal de transición después de la mezcla en estado fundido y posteriormente. Cada catalizador de metal de transición tiene un ión capaz de reaccionar con compuestos que pueden formar un compuesto más estable. Aunque sin ceñirse a una teoría, se cree que esta unión del catalizador de ión de metal de transición a ciertos colorantes evita que el catalizador de metal de transición actúe como un catalizador para la oxidación del polímero oxidable.

45 Los metales de transición son únicos en lo que respecta a la configuración electrónica de los elementos, que se caracteriza porque tiene los orbitales externos llenos y los segundos orbitales más externos incompletamente llenos. Esto permite que los metales de transición formen un número formidable de estados de oxidación, y la facilidad de movimiento de un estado de valencia a otro se cree que es la razón de que catalicen la oxidación de los polímeros oxidables. Se sabe bien que los iones de los metales de transición pueden unirse a ligandos dando un compuesto o complejo de coordinación. Se cree que ciertos colorantes tienen ligandos que formarán dichos compuestos de coordinación con el ión de metal de transición.

50 Prueba de dicha unión con colorantes se demostró usando Espectroscopía de Fotoelectrones con rayos X (XPS). La energía de unión del ión de metal de transición en presencia de un colorante que no desactivaba el comportamiento catalítico de oxidación del metal de transición no cambió, mientras que en presencia de un colorante que sí desactivaba el comportamiento catalítico de oxidación del metal de transición, la energía de unión del ión aumentaba en 1 a 2 electrón-voltios. Esto indica que el ión de metal de transición, en presencia de un colorante que desactiva la oxidación de un polímero oxidable, está unido al colorante.

Procedimientos de ensayo

60 1. Oxígeno y Permeabilidad

65 El flujo de oxígeno de muestras de película, al cero por ciento de humedad relativa, a una atmósfera de presión, y a 23°C se midió con un Mocon Ox-Tran modelo 2/21 (MOCON Mineápolis, MN). Una mezcla de 98% de nitrógeno con 2% de hidrógeno se usó como gas portador, y se usó un 100% de oxígeno como gas de ensayo. Antes del ensayo, las muestras se acondicionaron en nitrógeno dentro de la unidad durante un mínimo de veinticuatro horas para retirar las trazas de oxígeno atmosférico disuelto en la matriz de PET. El acondicionamiento se continuó hasta que se obtuvo una línea base estacionaria donde el flujo de oxígeno cambió en menos del uno por ciento durante un ciclo de treinta minutos. Posteriormente, se introdujo oxígeno a la celda de ensayo. La reducción en la cantidad de oxígeno se midió de

ES 2 310 845 T3

0 a 50 horas. El tratamiento de los datos generó un Coeficiente de Permeación Aparente (APC), como una función del tiempo con exposición a oxígeno (cc(STP).cm)/(m².atm.día), estas unidades normalizan la permeancia a través de la medida del espesor de la película. Los datos de APC generados no son un valor de estado estacionario en coeficientes de permeación normal. APC son datos generados que describen la permeación de oxígeno en un punto fijo en el tiempo, aunque este coeficiente cambie lentamente con el tiempo. Estos cambios son demasiado pequeños para detectarlos durante el tiempo necesario para medir su valor en cualquier tiempo fijo en el tiempo. El cálculo de la permeabilidad a oxígeno se realizó de acuerdo con un procedimiento bibliográfico para coeficientes de permeación para polímeros, de la segunda ley de Fick de difusión con condiciones límite apropiadas. Los documentos bibliográficos son: Sekelik *et al.*, Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics, 1999, Volumen 37, Páginas 847-857. El segundo documento bibliográfico es Qureshi *et al.*, Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics, 2000, Volumen 38, Páginas 1679-1686. El tercer documento bibliográfico es Polyakova, *et al.*, Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics, 2001, Volumen 39, Páginas 1889-1899.

Todos los valores de permeabilidad de película se presentan en unidades de (cc(STP).cm)/(m².atm.día). El Factor de Desactivación de Catalizador (CDF) se define como:

$$\frac{(\text{permeabilidad a oxígeno de la base polimérica, polímero orgánico oxidable, catalizador de metal de transición y 0,25\% en peso de colorante})}{(\text{permeabilidad a oxígeno de la base polimérica y polímero orgánico oxidable})}$$

Un CDF de 1 corresponde a desactivación completa, y un CDF de 0 corresponde a que no hay desactivación del catalizador de oxidación.

2. Análisis XPS

Una solución de 200 ppm de la sal de transición y aproximadamente un 1% en peso del colorante se preparó en 5 g de ácido trifluoroacético. La solución se agitó para conseguir una solución homogénea.

Esta solución homogénea obtenida anteriormente se recubrió por recubrimiento giratorio en un portaobjetos de vidrio de 1 x 1 cm² de tamaño. El volumen de la solución usada para recubrimiento era de aproximadamente 100 µl. El recubridor giratorio usado con el fin de recubrir era de Speedline Technologies Modelo 6708D. El portaobjetos de vidrio se puso sobre el disco rotatorio y la solución se echó gota a gota después de que el portaobjetos de vidrio girara a una velocidad constante de 1200 rpm. Se le permitió que girara adicionalmente a la misma velocidad de 1200 rpm durante 30 segundos más seguido de aumento de la velocidad a 1500 rpm en 2 segundos y girar a esta velocidad durante 10 segundos. Posteriormente, el disco rotatorio se detuvo en 6 segundos. Las muestras recubiertas mediante recubrimiento giratorio se pusieron al vacío a 50-60°C durante 6-8 horas para la retirada del disolvente. Los portaobjetos de vidrio que contienen la sal del metal de transición y colorante se analizaron por XPS.

El instrumento de XPS usado era un Perkin Elmer ESCA y las condiciones eran: Pass Energy - 93eV, Cámara de Presión - 10⁻⁸ Torr con un electrodo de irradiación de Al Ka (1486,6 eV). Se realizaron y promediaron cincuenta exploraciones en el intervalo de la energía de unión del metal de transición.

Ejemplo 1

Una botella de PET comercial de resina T2201 (INVISTA Spartanburg, South Carolina, EE.UU.) se usó como resina base, mezclada con un copoliéster sódico de ácido 5-sulfoisoftálico dando 0,11% en moles de ácido sulfoisoftálico. El polímero orgánico oxidable era poli(m-xililen adipamida) de tipo 6007 (MXD6) de Mitsubishi Gas Chemical, Tokio, Japón a una concentración del 5% en peso, basada en el peso de la mezcla total. El metal de transición era estearato de cobalto a un nivel de 60 ppm de cobalto, basado en el peso de la mezcla total. Esta mezcla de resina base, MXD6, y estearato de cobalto se mezcló en estado fundido con diversos colorantes a una concentración del 0,25% en peso, basada en el peso de la mezcla, y se moldeó por inyección en preformas. Estas preformas se moldearon por estirado y soplado en botellas convencionales de 0,6 litros. La permeabilidad a oxígeno de la pared lateral de la botella se midió después de 50 horas y se comparó con una permeabilidad de 0,133 y 0,0004 (cc(STP).cm)/(m².atm.día) para el control de PET con un 5% en peso de MXD6, y el PET - MXD6 con una sal de metal de transición (60 ppm de Co), ambos sin un colorante, respectivamente. Los resultados usando colorantes de diversos suministradores y diversos tipos se indican en la Tabla 1.

ES 2 310 845 T3

TABLA 1

Índice de Color	Tipo de Colorante	Permeabilidad (cc(STP).cm) / (m ² .atm.día)	CDF
	Ninguno	0,000	0
5			
10	Disolvente Amarillo 114	Colorante de quinolina	0,000
15	Disolvente Rojo 195	Colorante azo	0,002
20	Disolvente Azul 97	Colorante de antraquinona	0,002
25	Disolvente Amarillo 114	Colorante de quinoftalona	0,005
30	Disolvente Rojo 179	Colorante de perinona	0,008
35	Disolvente Rojo 135	Colorante de perinona	0,050
40	Disolvente Marrón 53	Colorante de azometina	0,056
45	Disolvente Amarillo 93	Colorante de metina	0,057
	Pigmento Azul 15:3	Pigmento de ftalocianina	0,106
	Disolvente Verde 3	Colorante de antraquinona	0,133
	Disolvente Azul 67	Pigmento de ftalocianina	0,133

Como ilustra esta tabla, no hay correlación del CDF con el tipo (químico) de colorante. Por ejemplo, un colorante azul de antraquinona tiene un CDF de 0,017 mientras que un colorante verde de antraquinona tenía un CDF de 1,00. Un colorante con un CDF de menos de aproximadamente 0,25 está dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplo 2

Soluciones de acetato de cobalto tetrahidrato (control), con Disolvente Rojo 195 y con Disolvente Verde 3 se prepararon y analizaron por XPS como se ha analizado anteriormente. La energía de unión 2p_{3/2} del cobalto metálico es 778,1 eV (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81ª Edición). La energía de unión del estado de oxidación de Co(II) de control se midió que era 780,8 eV, y en presencia de Disolvente Rojo 195 (CDF de 0,014) permaneció a 780,8 eV, mientras que en presencia del Disolvente Verde 3 (CDF de 0,899) la energía de unión aumentó a 783,2 eV.

Este análisis muestra que un colorante que desactiva el catalizador de metal de transición en la oxidación de un polímero oxidable presenta un enlace de coordinación con el ión de metal de transición.

Aunque se han descrito en detalle realizaciones particulares de la invención, se entenderá que la invención no está limitada correspondientemente en su alcance, sino que incluye todos los cambios y modificaciones que están dentro del espíritu y términos de las reivindicaciones adjuntas a esta descripción.

ES 2 310 845 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina mezclada en estado fundido para envasar artículos que comprende: una base polimérica, polímero orgánico oxidable, catalizador de metal de transición, y un colorante, de manera que un artículo hecho a partir de dicha resina mezclada en estado fundido tiene un CDF de menos de aproximadamente 0,25.
2. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 1, en la que dicho colorante no aumenta la energía de unión del catalizador de ión de metal de transición en más de 1 eV.
- 10 3. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 1, en la que dicha base polimérica es poliéster.
4. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 3, en la que dicho poliéster es un copoliéster de polietilentereftalato.
- 15 5. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 1, en la que dicho polímero orgánico oxidable es una poliamida parcialmente aromática.
- 20 6. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 5, en la que dicha poliamida parcialmente aromática es MXD6.
7. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 1, en la que dicho polímero orgánico oxidable es polibutadieno.
- 25 8. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 1, en la que dicho catalizador de metal de transición es una sal de cobalto.
9. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 8, en la que dicha sal de cobalto es estearato de cobalto.
- 30 10. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 1, en la que dicha resina contiene un compatibilizador iónico.
- 35 11. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 10, en la que dicho compatibilizador es un copoliéster que contiene una sal sulfonato metálico.
- 40 12. La resina mezclada en estado fundido de la reivindicación 11, en la que dicha sal sulfonato metálico es ácido 5-sodiosulfoisoftálico.
- 45 13. Un recipiente monocapa de poliéster coloreado que tiene una velocidad de permeación de oxígeno de menos de 0,01 (cc(STP).cm)/(m².atm.día), comprendiendo dicho recipiente una mezcla fundida de una base polimérica, polímero orgánico oxidable, catalizador de metal de transición, y un colorante, de manera que dicho recipiente monocapa tiene un CDF de menos de aproximadamente 0,25.
14. El recipiente de la reivindicación 13, en el que dicho colorante no aumenta la energía de unión del catalizador de ión de metal de transición en más de 1 eV.
- 50 15. El recipiente de la reivindicación 13, en el que dicho catalizador de metal de transición es una sal de cobalto.
16. El recipiente de la reivindicación 15, en el que dicha sal de cobalto es estearato de cobalto.
17. El recipiente de la reivindicación 13, en el que dicha base polimérica es un poliéster o copoliéster, y dicho polímero orgánico oxidable es una poliamida parcialmente aromática, polibutadieno, o copolímeros de polietileno/ciclohexeno.
- 55 18. Una película monocapa, bandeja termoformable o recipiente moldeado por soplado que tiene una velocidad de permeación de oxígeno de menos de 0,01 (cc(STP).cm)/(m².atm.día), dicha película, bandeja termoformable o recipiente formado a partir de una mezcla fundida de una base polimérica, polímero orgánico oxidable, catalizador de metal de transición, y un colorante.
- 60 19. Una mezcla polimérica para envasar artículos que comprende: una mezcla fundida de una base polimérica, polímero orgánico oxidable, catalizador de metal de transición, y un colorante, de manera que dicha mezcla no aumenta la energía de unión del catalizador de ión de metal de transición en más de 1 eV.
- 65 20. La mezcla polimérica de la reivindicación 19, en la que dicha mezcla tiene un CDF de menos de aproximadamente 0,25.