

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042846**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.29

(51) Int. Cl. **C08G 63/20** (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991903

(22) Дата подачи заявки
2018.02.12

(54) КИСЛОРОДОПОГЛОЩАЮЩИЙ ПЛАСТИКОВЫЙ МАТЕРИАЛ

(31) **17156041.0**

(32) **2017.02.14**

(33) **EP**

(43) **2020.01.20**

(86) **PCT/EP2018/053399**

(87) **WO 2018/149778 2018.08.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**КЛАРИАНТ ПЛЭСТИКС ЭНД
КОУТИНГЗ ЛТД (СН)**

(72) Изобретатель:

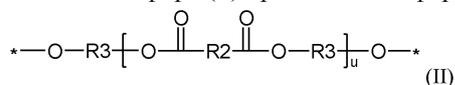
**Заль Мике, Гиллиссен Мартейн (DE),
Родригес Мария Виктория (IT)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(56) EP-A1-2886601
WO-A2-2010096459
WO-A1-0110947

(57) Изобретение относится к сополимеру простой полиэфир - сложный полиэфир, включающему (i) сегменты простого полиэфира, в которых по меньшей мере один сегмент простого полиэфира содержит по меньшей мере один сегмент политетраметиленоксида, (ii) сегменты сложного полиэфира, где сегменты сложного полиэфира (ii) представлены формулой (II)



в которой * представляет связь с мостиковым элементом (iii), R2 и R3 независимо друг от друга представляют необязательно замещённый углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₅-алкокси, нитро, циано и сульфо, и u является целым числом 1-50; (iii) мостиковые элементы структуры -CO-R2-CO-, в которых R2 представляет необязательно замещённый двухвалентный углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₅-алкокси, нитро, циано или сульфо, или их комбинацию; (iv) одна или две концевые группы R1-O-(C₂-C₄-O)_e*, где R1 представляет алифатический углеводородный остаток с 1-24 атомами углерода, олефиновый углеводородный остаток с 2-24 атомами углерода, ароматический углеводородный остаток с 6-14 атомами углерода, причём указанные углеводородные остатки необязательно замещены C₁-C₅-алкокси, нитро, циано, сульфо или их комбинацией и e представляет целое число 0-1000.

B1**042846****042846****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к сополимеру простой полиэфир-сложный полиэфир с концевой группой, способному поглощать кислород, и его применению в композициях и изделиях, способных удалять кислород или функционировать в качестве активного кислородного барьера.

Уровень техники

Термопластичные смолы, такие как ПЭТ (полиэтилентерефталат), широко используются для производства нескольких типов упаковочных и складских контейнеров. ПЭТ в основном используется в индустрии напитков, потому что он прозрачен, как стекло, но намного легче; он также устойчив к образованию трещин; полностью пригоден для вторичной переработки и обладает подходящей вариативностью цвета и возможны различные конструкции ПЭТ-бутылок. Самым большим недостатком ПЭТ является его проницаемость для газов и, в этом случае, особенно его проницаемость для кислорода.

Хорошо известно, что для упаковки электроники, предметов личной гигиены, бытовых, промышленных, пищевых продуктов и напитков требуются высокие барьерные свойства по отношению к кислороду для сохранения свежести и качества содержимого упаковки. В частности, для соусов и напитков, таких как соки, пиво и чай, требуется упаковочный материал с высокими барьерными свойствами или способностью блокировать проникновение кислорода и/или удалять попавший внутрь кислород, чтобы избежать окисления продуктов и продлить срок хранения товаров.

Для устранения этих ограничений и увеличения срока годности чувствительных к кислороду продуктов (пива, соков или томатного соуса) был использован ряд стратегий. В упаковочной промышленности разработаны, например, многослойные структуры, содержащие смешанные полимерные слои. Эти многослойные упаковочные контейнеры обладают улучшенными барьерными свойствами, близкими, но не сопоставимыми со свойствами стекла и стали, при этом утрачиваются многие преимущества переработки, относящиеся к однослойным контейнерам, таким как ПЭТ, полиэтиленафталятные (ПЭН) или полиолефиновые бутылки. Кроме того, прозрачность контейнера часто существенно снижается. Поддержание правильного баланса пригодности для вторичной переработки, барьерных свойств и прозрачности является наиболее важным для применения в бутылковании.

Использование многослойных бутылок, которые содержат внутренний, иногда с чередующимися слоями, слой из полимерного материала с более высокими барьерными свойствами по сравнению с внешними полимерными слоями, является обычным явлением. Обычно центральный слой представляет собой полимер с высокими барьерными свойствами, который замедляет проникновение кислорода через стенку контейнера. Примеры таких пассивных полимеров с высокими барьерными свойствами включают этиленвиниловый спирт (EVOH) и полиамиды, предпочтительно частично ароматический полиамид, содержащий метаксилленовые группы, такие как поли(м-ксилленадипамид), MXD6. Обычная структура для таких многослойных структур будет включать внутренний и внешний слои ПЭТ с центральным слоем полиамида или внутренний и внешний слои полиолефинов с центральным слоем полимера этиленвинилового спирта (EVOH).

Другой стратегией, которая также может быть объединена с использованием пассивных барьеров, является использование активного поглотителя кислорода для уменьшения или удаления кислорода внутри упаковки. Способ обеспечения барьерных свойств по отношению к кислороду, когда вещество поглощает или реагирует с кислородом, известен как (ре)активный кислородный барьер и отличается от пассивных кислородных барьеров, посредством которых пытаются герметично изолировать продукт от кислорода в качестве пассивного подхода. В известном уровне техники известно несколько систем поглощения кислорода. Среди прочего, поглощающие кислород композиции, включающие окисляемый замещённый или незамещённый этиленненасыщенный углеводород и катализатор на основе переходного металла, являются хорошо известными эффективными решениями.

Контейнеры, такие как саше, заполненные композициями, поглощающими кислород, являются хорошо известными примерами применения таких материалов. Однако эти применения, как правило, ограничены твёрдыми веществами и твёрдыми пищевыми продуктами, и требуется особая осторожность, чтобы избежать проглатывания.

Чтобы решить эту проблему, поглотители кислорода также были включены в полимерную смолу, которая образует, по меньшей мере, один слой контейнера, и небольшие количества солей переходных металлов могут быть добавлены для катализа и активного усиления окисления поглотителей, улучшая барьерные характеристики контейнера. Этот способ даёт возможность устранить или уменьшить поступление кислорода извне, а также нежелательного кислорода из полости упаковки, который мог случайно попасть во время упаковки или заполнения.

Модифицированные сложные полиэфиры также широко используют в качестве поглотителей кислорода. Было установлено, что различные модификации сложных эфиров являются активными поглотителями кислорода. В US 6083585A, WO 98/12127 и WO 98/12244 раскрыты полиэфирные композиции, поглощающие кислород, в которых компонентом, поглощающим кислород, является полибутадиев.

Другие модификации состоят в введении эфирных групп с использованием, например, поли(алкиленоксида)ов.

US 6455620 раскрывает поли(алкиленгликоль), который действует как поглотитель кислорода,

смешанный с различными термопластичными полимерами.

Также WO 01/10947 раскрывает кислородпоглощающие композиции, включающие катализатор окисления и по меньшей мере один простой полиэфир, выбранный из группы, состоящей из поли(алкиленгликоля)ей, сополимеров поли(алкиленгликоля)ей и смесей, содержащих поли(алкиленгликоль)и, пригодных для включения в изделия, содержащие чувствительные к кислороду продукты.

В WO 2009/032560A1 раскрыты композиции, поглощающие кислород, включающие катализатор окисления и сложный сополиэфир простого эфира, включающий сегменты простого полиэфира, включающие поли(тетраметилен-со-алкиленовый эфир), имеющий низкий уровень мутности.

WO 2005/059019 A1 и WO 2005/059020 A2 раскрывают композицию, включающую сополимер, включающий сегменты полипропиленоксида и полимер с улучшенными свойствами активного кислородного барьера по сравнению с ранее известными композициями.

Вышеуказанные системы поглощения кислорода направлены на снижение содержания кислорода в упаковке до минимально возможного уровня. Это, однако не всегда желательно. Не все продукты имеют одинаковые требования к подходящей атмосфере для продления срока годности. В случае вина, фруктов и овощей желательно создать подходящую атмосферу, с ограниченным содержанием кислорода, чтобы обеспечить приятный вкус. В случае мяса и рыбы, определённое содержание кислорода в атмосфере необходимо, чтобы избежать роста некоторых патогенных анаэробных бактерий, таких как *Clostridium botulinum*.

Чтобы поддерживать определённое низкое содержание кислорода в упаковке, необходимо согласовать поступление кислорода в упаковку со скоростью поглощения кислорода композицией, поглощающей кислород. Это потенциально может быть достигнуто путём снижения содержания поглощающей кислород композиции в упаковке. Однако это произошло бы за счёт общей способности упаковки поглощать кислород, тем самым уменьшая срок годности содержащегося в продукте изделия.

Поэтому желательно создать систему поглощения кислорода, которая способна точно контролировать скорость реакции поглощения кислорода до искомого сниженного уровня и поддерживать этот уровень в течение предполагаемого срока годности продукта, таким образом обеспечивая высокую способность удаления.

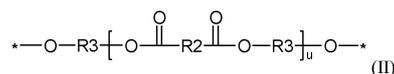
Неожиданно было установлено, что определённые сополимеры простого полиэфира - сложного полиэфира, как описано ниже, могут эффективно использоваться для осуществления и контроля поглощения кислорода в термопластичном материале.

Краткое изложение существа изобретения

Предметом настоящего изобретения является сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир, включающий

(i) сегменты простого полиэфира, в которых по меньшей мере один сегмент простого полиэфира содержит по меньшей мере один сегмент политетраметиленоксида,

(ii) сегменты сложного полиэфира, где сегменты сложного полиэфира (ii) представлены формулой (II):



в которой * представляет связь с мостиковым элементом (iii),

R2 и R3 независимо друг от друга представляют необязательно замещённый углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₅-алкокси, нитро, циано и сульфо, и

и является целым числом 1-50;

(iii) мостиковые элементы структуры -CO-R2-CO-, в которых R2 представляет необязательно замещённый двухвалентный углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₅-алкокси, нитро, циано или сульфо, или их комбинацию;

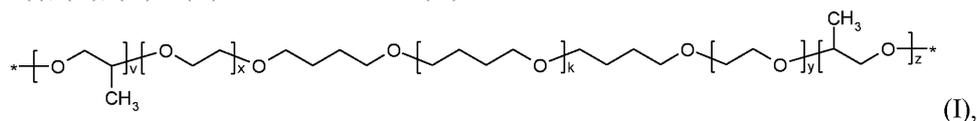
(iv) одна или две концевые группы R1-O-(C₂-C₄-O)_e*, где R1 представляет алифатический углеводородный остаток с 1-24 атомами углерода, олефиновый углеводородный остаток с 2-24 атомами углерода, ароматический углеводородный остаток с 6-14 атомами углерода, причём указанные углеводородные остатки необязательно замещены C₁-C₅-алкокси, нитро, циано, сульфо или их комбинацией и e представляет целое число 0-1000.

Сополимер простой полиэфир-сложный эфир по изобретению предпочтительно является неразветвлённым сополимером, но он также может содержать небольшие количества, т.е. до 10% мол., трифункциональных или тетрафункциональных сомономеров, таких как тримеллитовый ангидрид, триметилпропан, пиромеллитовый диангидрид, пентаэритритол и другие поликислоты или полиолы, известные в данной области техники.

Помимо сегментов политетраметиленоксида сегменты простого полиэфира (i) могут содержать другие сегменты алкиленоксида, такого как этиленоксид, пропиленоксид или их комбинация.

Предпочтительные осуществления сегментов простого полиэфира (i) представлены, например,

формулами (I), (Ia), (Ib) и (Ic) и необязательно (Id) ниже:



в которой k представляет целое число 0-70, предпочтительно 0-35, более предпочтительно 0-30;

v представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;

x представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;

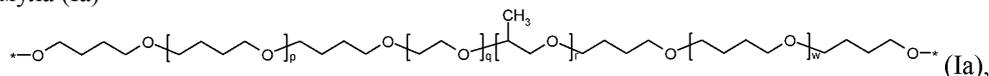
y представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;

z представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;

и сумма $k + v + x + y + z$ составляет 0-1070, предпочтительно 0-535.

Для $v + x > 2$ и для v и $x \neq 0$, и для $y + z > 2$ и y и $z \neq 0$ получаемая часть полиэтиленоксид/полипропиленоксид-сополимера может представлять случайно распределённый сополимер или блок-сополимер, где оба блока (блок полиэтиленоксида или блок полипропиленоксида) могут быть химически связаны с блоком политетраметилоксида.

Формула (Ia)



в которой p представляет целое число 0-35, предпочтительно 0-20, более предпочтительно 0-15;

w представляет целое число 0-35, предпочтительно 0-20, более предпочтительно 0-15;

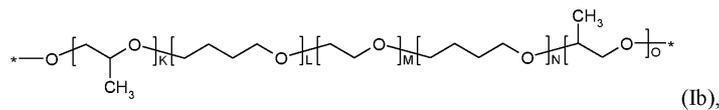
q представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;

r представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;

и сумма $p + w + q + r$ составляет 0-570, предпочтительно 0-290.

Для $q + r > 2$ и для q и $r \neq 0$ получаемая часть полиэтиленоксид/полипропиленоксид-сополимера может представлять случайно распределённый сополимер или блок-сополимер.

Формула (Ib)



в которой K представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;

L представляет целое число 0-35, предпочтительно 0-20, более предпочтительно 0-15;

M представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;

N представляет целое число 0-35, предпочтительно 0-20, более предпочтительно 0-15;

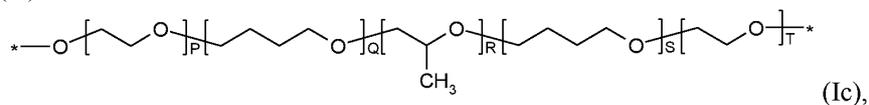
O представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;

кроме того, $L + N$ не может быть выбрана равной 0;

и сумма $K + L + M + N + O$ составляет 1-820, предпочтительно 2-415.

В случае, когда $K + L > 2$ и для K , L и $M \neq 0$, или в случае, когда $N + O > 2$ и для N , O и $M \neq 0$, получаемая часть полипропиленоксид/политетраметилоксид-сополимера может представлять случайно распределённый сополимер или блок-сополимер, в котором оба блока (блок полипропиленоксида или блок политетраметилоксида) могут быть химически связаны с блоком полиэтиленоксида.

Формула (Ic)



в которой P представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;

Q представляет целое число 0-35, предпочтительно 0-20, более предпочтительно 0-15;

R представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;

S представляет целое число 0-35, предпочтительно 0-20, более предпочтительно 0-15;

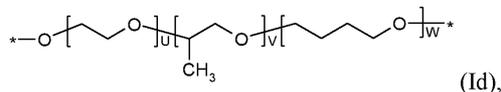
T представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;

кроме того, $Q + S$ не может быть выбрана равной 0;

и сумма $P + Q + R + S + T$ составляет 1-820, предпочтительно 2-415.

В случае, когда $P + Q > 2$ и для P , Q и $R \neq 0$, или для случая, когда $S + T > 2$ и для S , T и $R \neq 0$, получаемая в результате часть полиэтиленоксид/политетраметилоксид-сополимера может представлять случайно распределённый сополимер или блок-сополимер, причём оба блока (блок полиэтиленоксида или блок политетраметилоксида) могут быть химически связаны с блоком полипропиленоксида.

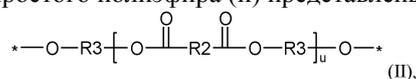
Формула (Id)



в которой U представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-50;
 V представляет целое число 0-250, предпочтительно 0-125, более предпочтительно 0-12;
 W представляет целое число 0-70, предпочтительно 0-35, более предпочтительно 0-30;
 и сумма U + V + W составляет 3-570, предпочтительно 5-285. В этом осуществлении сегмент простого полиэфира может представлять гомополимер, случайно распределённый сополимер или блок-сополимер.

Во всех формулах звёздочка * представляет связь с мостиковым элементом (iii).

Предпочтительно сегменты простого полиэфира (ii) представлены формулой (II):



в которой * представляет связь с мостиковым элементом (iii),

R2 и R3 независимо друг от друга представляют необязательно замещённый углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, в котором заместителями предпочтительно являются C₁-C₅-алкокси, нитро, циано и сульфо.

и представляет целое число 1-50, предпочтительно 1-30, в частности 1-25.

Предпочтительно R2 и R3 независимо друг от друга представляют алифатический углеводородный остаток с 1-24 атомами углерода, олефиновый углеводородный остаток с 2-24 атомами углерода или ароматический углеводородный остаток с 5-14 атомами углерода, где указанные углеводородные остатки необязательно замещены C₁-C₅-алкокси, нитро, циано или их комбинацией.

В предпочтительном осуществлении R2 и R3 представляют алифатический углеводородный остаток, состоящий из 2-18 атомов углерода, и наиболее предпочтительно, состоящий из 2-6 атомов углерода. Алифатический углеводородный остаток может быть линейным, разветвлённым или циклическим. Кроме того, алифатический углеводородный остаток может быть насыщенным или ненасыщенным. Предпочтительно он является насыщенным.

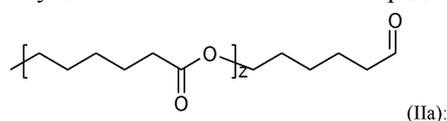
Предпочтительными алифатическими остатками являются этилен, 1,2-пропилен, 1,3-пропилен, 2,2'-диметил-1,3-пропилен, 1,4-бутилен, 2,3-бутилен, 1,5-пентилен, 1,6-гексаметилен, 1,7-гептаметилен, 1,8-октаметилен и 1,4-циклогексилен и их смеси. Особенно предпочтительными остатками являются этилен, 1,2-пропилен, 1,3-пропилен, 2,2-диметил-1,3-пропилен, 1,4-бутилен, 2,3-бутилен и 1,6-гексаметилен и их смеси. Наиболее предпочтительными остатками являются этилен, 1,2-пропилен и 1,4-бутилен и их смеси.

В следующем предпочтительном осуществлении R2 представляет ароматическую систему. Ароматическая система может быть моно- или полициклической, такой как ди-или трициклическая. Предпочтительно ароматическая система состоит из 5-25 атомов, даже более предпочтительно 5-10 атомов. Ароматическая система предпочтительно образована атомами углерода. В дополнительном осуществлении она состоит в дополнение к атомам углерода из одного или нескольких гетероатомов, таких как азот, кислород и/или сера. Примерами таких ароматических систем являются бензол, нафталин, индол, фенантрен, пиридин, фуран, пиррол, тиофен и тиазол.

Предпочтительными элементами ароматической структуры для R2 являются 1,2-фенилен, 1,3-фенилен, 1,4-фенилен, 1,8-нафтилен, 1,4-нафтилен, 2,2'-бифенилен, 4,4' бифенилен, 1,3-фенилен-5-сульфонат, 2,5-фуранилен и их смеси.

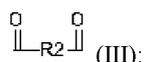
Особенно предпочтительными структурными элементами для R2 являются этилен, 1,2-пропилен, 1,3-пропилен, 2,2'-диметил-1,3-пропилен, 1,4-бутилен, 2,3-бутилен, 1,6-гексаметилен, 1,4-циклогексилен, 1,3-фенилен, 1,4-фенилен, 1,8-нафтилен и их смеси. Наиболее предпочтительными структурными элементами для R2 являются 1,3-фенилен, 1,4-фенилен и их смеси.

В другом предпочтительном осуществлении R3 может быть представлен формулой (IIa):



где Z может быть целым числом 0-100.

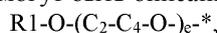
Мостиковые элементы (iii) могут связывать сегменты простого полиэфира (i), сегменты сложного полиэфира (ii) и/или концевые группы (iv). Мостиковые элементы описываются формулой (III):



где R2 обозначает значения, приведённые выше.

(iv) Концевые группы связаны с мостиковым элементом (iii). Связь отмечена звёздочкой *.

Предпочтительные концевые группы могут быть описаны следующей общей формулой



где R1 представляет алифатический углеводородный остаток с 1-24 атомами углерода, олефиновый углеводородный остаток с 2-24 атомами углерода, ароматический углеводородный остаток с 6-14 атомами углерода, причём указанные углеводородные остатки необязательно замещены C₁-C₅-алкокси, нитро, циано, сульфо или их комбинацией, и e представляет целое число 0-1000, предпочтительно целое число

группы и общим содержанием всех дикарбонильных элементов структуры, то есть в (ii) и (iii), сополимеров по настоящему изобретению, предпочтительно составляет 0,001-100, более предпочтительно 0,005-50 и наиболее предпочтительно 0,01-2.

Сополимеры по настоящему изобретению могут быть получены поликонденсацией, по меньшей мере, одного сегмента простого полиэфира, включающего, по меньшей мере, один сегмент политетраметиленаоксида, по меньшей мере, один сегмент сложного полиэфира, по меньшей мере, один мостиковый элемент и, по меньшей мере, одну концевую группу $R1-O-(C_2-C_4-O)_e^*$.

Исходные соединения, дающие сегменты простого полиэфира (i) по изобретению, могут быть гомо- или сополимерами, сополимеры могут быть блочными, статистическими или сегментированными. Примерами исходных соединений являются: поли(тетрагидрофуран)диол, поли(пропиленгликоль)диол, поли(этиленгликоль)диол, поли(этиленгликоль)-со-поли(пропиленгликоль)диол, поли(этиленгликоль)-со-поли(тетрагидрофуран)диол, поли(пропиленгликоль)-со-поли(тетрагидрофуран)диол и поли(этиленгликоль)-со-поли(пропиленгликоль)-со-поли(тетрагидрофуран)диол.

Сегмент сложного полиэфира может быть синтезирован непосредственно во время реакции поликонденсации или введён в качестве предварительно синтезированного структурного блока в начале реакции. Предпочтительными сегментами простого полиэфира являются те, которые получаются в результате реакции конденсации двухосновных кислот или их сложных эфиров или ангидридов, и диолов.

Примерами исходных соединений, образующих сегменты простых полиэфиров (ii) по изобретению, являются диметилтерефталат, терефталевая кислота, диметилизофталат, изофталевая кислота, диметиладипинат, адипиновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, додекановая дикислота, 1,2-циклогексан-дикарбоновая кислота, диметиловый эфир 1,4-циклогексан-дикарбоновой кислоты и этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,4-циклогександиметанол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 1,6-гександиол, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, поли(этилентерефталат) и поли(бутилентерефталат).

Примерами исходных соединений, образующих мостиковые элементы (iii) по изобретению, являются диметилтерефталат, терефталевая кислота, диметилизофталат, изофталевая кислота, диметиладипинат, адипиновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, додекановая дикислота, 1,2-циклогексан-дикарбоновая кислота, диметиловый эфир 1,4-циклогексан-дикарбоновой кислоты.

Примерами исходных соединений, образующих концевые группы, являются монометоксилированный поли(этиленгликоль)-моноол, монометоксилированный поли(этиленгликоль)-со-поли(пропиленгликоль)моноол, этоксилат лаурилового спирта, этоксилат олеилового спирта, этоксилат нонилфенола, n- додеканол, олеиловый спирт.

Для получения сополимеров по настоящему изобретению обычно используют двухстадийный процесс либо прямой этерификации дикислот и диолов, либо переэтерификации диэфиров и диолов, с последующей реакцией поликонденсации при пониженном давлении.

Подходящий способ получения сополимеров по настоящему изобретению включает нагревание подходящих исходных соединений для сегментов (i)-(iv) с добавлением катализатора до температуры 160-220°C, предпочтительно начиная с атмосферного давления, и затем продолжая реакцию при пониженном давлении и температуре 160-240°C.

Пониженное давление предпочтительно означает давление 0,1-900 мбар и более предпочтительно давление 0,5-500 мбар.

Обычные катализаторы переэтерификации и конденсации, известные в данной области техники, могут быть использованы для приготовления сополимеров, такие как катализаторы на основе сурьмы, германия и титана. Предпочтительно тетраизопропилортотитанат (IPT) и ацетат натрия (NaOAc) используют в качестве каталитической системы в способе.

Настоящее изобретение дополнительно предлагает способ создания активного кислородного барьера в пластиковом материале упаковочного изделия, включающий введение эффективного количества сополимера простой полиэфир-сложный полиэфир и катализатора на основе переходного металла в термопластичный полимерный материал, который предпочтительно является полиэфиром, полиолефином, сополимером полиолефина или полистиролом.

Соответственно, ещё одной целью настоящего изобретения является композиция активного кислородного барьера, включающая сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир, как описано выше, и катализатор на основе переходного металла, предпочтительно с концентрацией 0,001-5 мас.%, более предпочтительно 0,01-0,5% относительно общей массы композиции кислородного барьера.

Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир является окисляемой подложкой, в которой концевые группы на концах цепей способны контролировать проникновение кислорода и формировать контролируемый активный кислородный барьер. Скорость реакции поглощения кислорода может быть изменена количеством и химическим составом концевых групп.

Катализатор на основе переходного металла также инициирует и ускоряет скорость поглощения кислорода. Механизм, с помощью которого этот переходный металл функционирует, не определён. Ката-

лизатор может расходоваться или нет с кислородом, или, если расходуется, может потребляться только временно путём превращения обратно в каталитически активное состояние.

Более предпочтительно катализатор на основе переходного металла находится в форме соли, причём переходный металл выбран из первой, второй или третьей переходной серии Периодической таблицы элементов. Подходящие металлы и их степени окисления включают, но без ограничения ими, марганец II или III, железо II или III, кобальт II или III, никель II или III, медь I или II, родий II, III или IV и рутений. Степень окисления металла при введении не обязательно должна соответствовать состоянию активной формы. Металл предпочтительно представляет железо, никель, марганец, кобальт или медь; более предпочтительно марганец или кобальт; и ещё более предпочтительно кобальт. Подходящие противоионы для металла включают, но без ограничения ими, хлорид, ацетат, ацетилацетонат, пропионат, олеат, стеарат, пальмитат, 2-этилгексаноат, октаноат, неодеcanoат или нафтенат.

Соль металла также может быть иономером, и в этом случае используется полимерный противоион. Такие иономеры хорошо известны в данной области техники.

Ещё более предпочтительно, чтобы соль, переходный металл и противоион либо соответствовали нормативам страны в отношении материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, либо, если они являются частью упаковочного изделия, по существу не допускали миграции из композиции, препятствующей проникновению кислорода, в упакованное содержимое. Особенно предпочтительные соли включают олеат кобальта, пропионат кобальта, стеарат кобальта и неодеcanoат кобальта.

Ещё одной целью изобретения является пластиковый материал, включающий:

компонент а), который представляет термопластичный полимер, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из сложных полиэфиров, полиолефинов, полиолефиновых сополимеров и полистиролов;

компонент б), который представляет сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир, как описано выше; и

компонент с), который представляет катализатор на основе переходного металла, как описано выше.

Пластиковый материал может быть концентратом, компаундом или формованным изделием.

В зависимости от его использования пластиковый материал может содержать компонент б) в количестве 0,5-99,995 мас.%, или более предпочтительно 1-99,8 мас.%, и компонент с), в виде концентрации элемента переходного металла, в количестве 0,001-5 мас.%, или более предпочтительно 0,002-4 мас.%, относительной общей массы пластикового материала.

Предпочтительными компонентами а) по смыслу изобретения являются сложные полиэфиры. Значения характеристической вязкости сложных полиэфиров приведены в единицах дл/г, рассчитанных по характеристической вязкости, измеренной при 25°C в 60/40 масс/масс. фенол/тетрахлорэтан. Характеристическая вязкость сложных полиэфиров предпочтительно находится в диапазоне около 0,55-1,14 дл/г.

Предпочтительными сложными полиэфирными являются те, которые получаются по реакции конденсации двухосновных кислот и гликолей.

Обычно двухосновная кислота включает ароматическую двухосновную кислоту или её эфир или ангидрид и выбрана из группы, состоящей из изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, нафталин-1,4-дикарбоновой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, фталевой кислоты, фталевого ангидрида, тетрагидрофталевого ангидрида, тримеллитового ангидрида, дифеноксидан-4,4'-дикарбоновой кислоты, дифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты и их смесей. Двухосновная кислота также может быть алифатической двухосновной кислотой или ангидридом, такой как адипиновая кислота, себациновая кислота, декан-1,10-дикарбоновая кислота, фумаровая кислота, янтарный ангидрид, янтарная кислота, циклогександиуксусная кислота, глутаровая кислота, азелаиновая кислота и их смеси. Также могут быть использованы другие ароматические и алифатические двухосновные кислоты, известные специалистам в данной области техники. Более предпочтительно, двухосновная кислота включает ароматическую двухосновную кислоту, необязательно дополнительно включающую до около 20 мас.%, компонента двухосновной кислоты алифатической двухосновной кислоты.

Предпочтительно гликолевый или диольный компонент сложного полиэфира выбран из группы, состоящей из этиленгликоля, пропиленгликоля, бутан-1,4-диола, диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, неопентилгликоля, политетраметилгликоля, 1,6-гексилгликоль, пентан-1,5-диола, 3-метилпентандиол-(2,4), 2-метилпентан-(1,4)диола, 2,2,4-триметилпентан-(1,3)диола, 2-этилгексан-(1,3)диола, 2,2-диэтилпропан(1,3)диола, гексан(1,3)диола, 1,4-ди-(гидроксиэтокси)бензола, 2,2-бис-(4-гидроксициклогексил)пропана, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутана, 2,2-бис-(3-гидроксиэтоксифенил)пропана, 2,2-бис-(4-гидроксипропоксифенил)пропана, 1,4-дигидроксиметилциклогексана и их смесей. Дополнительные гликоли, известные специалистам в данной области техники, также могут быть использованы в качестве гликолевого компонента сложного полиэфира.

Двумя предпочтительными сложными полиэфирными являются полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полиэтиленнафталат (ПЭН). ПЭТ и ПЭН могут быть гомополимерами или сополимерами, дополнительно включающими до 10 мольных процентов двухосновной кислоты, отличной от терефталевой кислоты или нафталиндикарбоновой кислоты, и/или до 10 мольных процентов гликоля, отличного от этиленгликоля.

ПЭН предпочтительно выбирают из группы, состоящей из полиэтиленнафталин-2,6-дикарбоксилата, полиэтиленнафталин-1,4-дикарбоксилата, полиэтиленнафталин-1,6-дикарбоксилата, полиэтиленнафталин-1,8-дикарбоксилата и полиэтиленнафталин-2,3-дикарбоксилата. Более предпочтительно, ПЭН представляет полиэтиленнафталин-2,3-дикарбоксилат.

Более предпочтительно пластиковый материал выбран из группы, состоящей из ПЭТ, например, исходный ПЭТФ для бутылок и отходы ПЭТ (РС-РЕТ), сополимер циклогександиметанол/ПЭТ (РЕТГ), полиэтиленнафталат (ПЭН), полибутилентерефталат (РВ) и их смеси.

Также предпочтительными пластиковыми материалами являются полимеры на биооснове, предпочтительно полиэтиленфураноат (РЕФ), а также биоразлагаемый сложный полиэфир, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из РLAs (полимолочная кислота), поликапролактонов (РСL) и полигидроксибутиратов (РНВ); и сложных полиэфиров на биооснове, которые получают из возобновляемых ресурсов, таких как кукуруза и сахарный тростник, и побочных продуктов, связанных с их сбором и переработкой, но не поддающихся биологическому разложению.

Предпочтительные полиолефины и полиолефиновые сополимеры, то есть компонент а) в значении изобретения, являются термопластичными полиолефинами, известными в данной области техники, и выбираются из группы, состоящей из полиэтилена (РЕ), предпочтительно выбранного из группы, состоящей из полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена средней плотности (MDPE), полиэтилена низкой плотности (LDPE), линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), металлоценового полиэтилена низкой плотности (mLDPE) и металлоценового линейного полиэтилена низкой плотности (mLLDPE), полипропилена (РР), предпочтительно выбранного из группы, состоящей из полипропиленового гомополимера (РРН), полипропиленового статистического сополимера (РР-Р) и полипропиленовых блок-сополимеров (РР-block-COPO), ПЭ сополимеров, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из этиленвинилацетатных сополимеров (ЕVА), сополимеров этилена и метилакрилата (ЕМА), сополимеров этилена и бутилакрилата (ЕВА), сополимеров этилена и этилакрилата (ЕЕА), и циклоолефиновых сополимеров (СОС), полистирола общего назначения (GPPS) и ударопрочного полистирола (HIPS); более предпочтительно полиэтилена высокой плотности (HDPE) и полиэтилена низкой плотности (LDPE) гомополимера полипропилена (РРН), полистирола общего назначения (GPPS).

Предпочтительные полистиролы, то есть компонент а) по смыслу изобретения, могут представлять собой гомополимер стирола, гомополимер алкилстирола, предпочтительно гомополимер С₁-С₄ алкилстирола, например гомополимер α-метилстирола; сополимер стирола, в частности ударопрочный полистирол (HIPS).

Ударопрочные полистиролы (HIPS) обычно получают привитой полимеризацией смесей стирола и необязательно одного или нескольких сополимеризуемых виниловых мономеров, предпочтительно смесей стирола, метилстирола, этилстирола, бутилстирола, галогенистиролов, винилалкилбензолов, таких как винилтолуол, винилсиллол, акрилонитрил, метакрилонитрил, низшие алкиловые эфиры метакриловой кислоты в присутствии эластичной полимерной основной цепи, включающей сополимеры, выбранные из полибутадиена, полиизопрена, каучукоподобных стиролдиеновых сополимеров, акрилового каучука, нитрильного каучука и олефиновых каучуков, таких как пропилендиеновый мономерный каучук (PDM) и пропиленовый каучук (PR). В ударопрочном полистироле эластичная полимерная основная цепь обычно составляет 5-80 мас.%, предпочтительно 5-50 мас.%, общей массы привитого полимера.

Необязательно композиция активного кислородного барьера и пластиковый материал по настоящему изобретению содержат одно или несколько дополнительных веществ (компонент d), которые выбраны из группы, состоящей из

натуральные красители, полученные из растений или животных, и синтетические красители, предпочтительными синтетическими красителями являются синтетические органические и неорганические красители и пигменты, предпочтительными синтетическими органическими пигментами являются азо- или дисазопигменты, лаковые азо- или дисазопигменты или полициклические пигменты, более предпочтительно фталоцианин, дикетопирролопиррол, хинакридон, перилен, диоксазин, антрахинон, тиоиндиго, диарильные или хинофталоновые пигменты;

предпочтительными синтетическими неорганическими пигментами являются оксиды металлов, смешанные оксиды, сульфаты алюминия, хроматы, металлические порошки, перламутровые пигменты (слоуда), люминесцентные краски, оксиды титана, пигменты на основе кадмия и свинца, оксиды железа, газовая сажа, силикаты, титанаты никеля, пигменты на основе кобальта или оксиды хрома;

поверхностно-активные вещества;

вспомогательные вещества, предпочтительно поглотители кислот, технологические добавки, связующие агенты, смазывающие вещества, стеараты, вспенивающие агенты, многоатомные спирты, зародышеобразователи или антиоксиданты, например, стеараты или оксиды, такие как оксид магния;

антиоксиданты, предпочтительно первичные или вторичные антиоксиданты;

антистатики;

компатибилизаторы для смесей полиэфир/полиамид;

УФ-поглощители, добавки, понижающие трение, средства против запотевания, противоконденсатные средства, стабилизаторы суспензии, средства против слипания, воски и смеси этих веществ.

Более предпочтительно, компонент d) выбран из группы, состоящей из компатибилизаторов, поглотителей УФ-излучения, антиоксидантов и красителей.

Компонент d) может присутствовать в количестве 0-60 мас.%, предпочтительно 0,001-50 мас.%, более предпочтительно 0,1-30 мас.%, наиболее предпочтительно 1-25 мас.%, относительно общей массы пластикового материала.

Пластиковый материал по настоящему изобретению целесообразно формовать в пластиковое изделие, например, формованием с раздувом.

Соответственно другой целью настоящего изобретения является формованное пластиковое изделие, включающее указанный пластиковый материал.

Формованное пластиковое изделие в соответствии с изобретением может представлять собой упаковочный материал, предпочтительно контейнер, плёнку или лист, особенно для использования в упаковке товаров личной гигиены, косметики, бытовых, промышленных, пищевых продуктов и напитков, где требуется высокий кислородный барьер.

Упаковочные материалы могут быть гибкими, жёсткими, полужёсткими или их комбинациями. Жёсткие упаковочные изделия обычно имеют толщину стенок 100-1000 микрометров. Обычные гибкие упаковки как правило имеют толщину 5-250 микрометров.

Жёсткие упаковочные изделия или гибкие плёнки по изобретению могут состоять из одного слоя или могут содержать несколько слоев.

Когда упаковочное изделие или плёнка содержит поглощающий кислород слой, они могут дополнительно включать один или несколько дополнительных слоев, один или несколько дополнительных слоев, включающих барьерный для кислорода или проницаемый для кислорода слой. Другие дополнительные слои, такие как адгезивные слои, также могут быть использованы в многослойном упаковочном изделии или плёнке.

Другой целью изобретения является способ изготовления пластикового изделия, как определено выше, характеризующийся тем, что компоненты a), b), c) и необязательно d) физически смешаны друг с другом и подвергаются процессу формования.

Для физического смешивания можно использовать смесительное устройство, обычное в промышленности пластмасс. Предпочтительно смешивающее устройство может быть тем, которое используется для приготовления жидкого концентрата или твёрдого концентрата, или может быть комбинацией этих устройств.

Смесительное устройство для жидкого концентрата может быть высокоскоростным диспергатором (например, типа Cowles™), мельницей, трёхвалковой мельницей, вспомогательной мельницей или роторно-статорным диспергатором.

Смесительное устройство, используемое для изготовления твёрдых концентратов MB или соединений CO, может представлять собой смеситель, экструдер, кнетмашину, пресс, мельницу, каландр, блендер, литьевую машину, машину для литья под давлением с раздувом и вытяжкой (ISBM), машину для экструзии с раздувом (EBM), компрессионно-формовочную машину, компрессионно-выдувную машину; более предпочтительно миксер, экструдер, литьевую машину, машину для литья под давлением с раздувом и вытяжкой, машину для литья под давлением; ещё более предпочтительно миксер, экструдер, машину для литья под давлением с раздувом и вытяжкой и машину для экструзии с раздувом.

Процесс формования изделия зависит от искомой формы изготавливаемого изделия.

Контейнеры предпочтительно изготавливают путём выдувного формования, литья под давлением, литья под давлением с раздувом и вытяжкой, экструзии с раздувом, литья под давлением, прессования с раздувом и вытяжкой.

Плёнки и листы предпочтительно изготавливают с помощью процессов полива или экструзии с раздувом или совместной экструзии, в зависимости от требуемой толщины и количества слоев, необходимых для получения определённых свойств, за которыми в конечном итоге следуют процессы формования после экструзии, такие как термоформование или растяжение. В процессе термоформования пластиковый лист нагревают до подходящей температуры формования, формуют в заданную форму в пресс-форме и обрезают для создания конечного изделия. Если используется вакуум, этот процесс обычно называется вакуумным формованием. В процессах вытяжки после экструзии экструдированная плёнка может быть, например, ориентирована в двух направлениях путём вытяжки. Все вышеперечисленные процессы хорошо известны в данной области техники.

Смешивание компонентов может происходить в одну стадию, в две стадии или в несколько стадий.

Смешивание может происходить в одну стадию, когда компоненты a), b), c) и необязательно компонент d) или только b), c) и необязательно компонент d) непосредственно дозируются и/или вводятся в форме жидкости или твёрдых концентратов, или в виде чистых компонентов, например, в машине для литья под давлением с раздувом и вытяжкой.

Смешивание также может происходить в две или три стадии, причём на первой стадии компоненты b), c) и необязательно d) предварительно диспергированы в компоненте a), и на одной или нескольких последовательных стадиях добавляются к компоненту a).

Смешивание также может происходить в две или три стадии, причём на первой стадии компоненты

с) и необязательно компонент d) предварительно диспергируют в компоненте а) и компонент б) непосредственно дозируют и/или вводятся в виде чистого компонента, например, в машину для литья под давлением с раздувом и вытяжкой.

Предпочтительно, компонент б) и компонент с) предварительно диспергированы в компоненте а) для формирования двух отдельных концентратов и затем эти концентраты объединяются с компонентами а) и необязательно d). В одном предпочтительном осуществлении на первой стадии компонент б) и необязательно компонент d) диспергируют в компоненте а), тогда как компонент с) диспергируют в компоненте а), чтобы получить два отдельных концентрата. После компаундирования в расплаве, например, в одношнековом или двухшнековом экструдере, экструдаты получают в форме прядей и извлекаются в виде таблеток в соответствии с обычным способом, таким как резка. На второй стадии полученные концентраты дозируют и подаются конвертером/компаундером в основной поток гранул компонента А, например, в машину для литья под давлением с раздувом и вытяжкой. Эти экструдаты можно дозировать и вводить в основной поток компонента а) непосредственно в процесс впрыска, избегая процесса смешивания.

В другом осуществлении на первой стадии компонент б), с) и необязательно компонент d) диспергируют в компоненте а) для получения концентрата. После компаундирования в расплаве, например, в одношнековом или двухшнековом экструдере, экструдат получают в форме прядей и извлекают в виде таблеток в соответствии с обычным способом, таким как резка. На второй стадии полученный твёрдый концентрат дозируют и подают конвертером/компаундером в основной поток компонента а), например, в машину для литья под давлением с раздувом и вытяжкой со скоростью, соответствующей конечной требуемой концентрации компонентов б) и с) в изделии.

Смешивание предпочтительно происходит непрерывно или периодически, более предпочтительно непрерывно; в случае твёрдого концентрата МВ предпочтительно путём экструзии, смешивания, измельчения или каландрирования, более предпочтительно путём экструзии; в случае жидкого концентрата МВ предпочтительно путём смешивания или измельчения; в случае соединения СО предпочтительно путём экструзии или каландрирования, более предпочтительно путём экструзии.

Смешивание предпочтительно проводят при температуре 0-330°C.

Время смешивания предпочтительно составляет от 5 с до 36 ч, предпочтительно от 5 с до 24 ч.

Время смешивания в случае непрерывного смешивания предпочтительно составляет от 5 с до 1 ч.

Время смешивания в случае периодического смешивания предпочтительно составляет от 1 с до 36 ч.

В случае жидкого концентрата МВ смешивание предпочтительно проводят при температуре 0-150°C со временем смешивания 0,5-60 мин.

В случае твёрдого концентрата МВ или соединения СО, смешивание предпочтительно проводят при температуре 80-330°C со временем смешивания от 5 секунд до 1 часа.

Конкретные изделия по настоящему изобретению включают преформы, контейнеры, плёнки и листы для упаковки пищевых продуктов, напитков, косметики и средств личной гигиены, где требуется высокий кислородный барьер. Примерами контейнеров для напитков являются: бутылки для соков, спортивных напитков, пива или любого другого напитка, в котором кислород отрицательно влияет на вкус, аромат, характеристики (предотвращает деградацию витаминов) или цвет напитка. Композиции по настоящему изобретению также особенно полезны в качестве листа для термоформования в жёсткие пакеты и плёнки для гибких структур. Жёсткие пакеты включают лотки с едой и крышки. Примеры применения лотков для пищевых продуктов включают термостойкие лотки для пищевых продуктов или лотки для продуктов холодного хранения, как в основном контейнере, так и в крышке (будь то термоформованная крышка или плёнка), где свежесть содержимого пищи может ухудшиться при попадании кислорода.

Предпочтительными изделиями по настоящему изобретению являются жёсткие упаковочные изделия, такие как бутылки и термоформованные листы и гибкие плёнки.

Дополнительный аспект настоящего изобретения касается однослойных плёнок. Термин "однослойная плёнка или монослойная литая плёнка или однослойный лист" обозначает полуфабрикат, состоящий из листа (заготовки), обычно получаемого посредством экструзии плёнок, образующих слой. Полученный лист не подвергался процессу предпочтительной ориентации и поэтому не ориентирован. Лист может быть впоследствии преобразован в готовое изделие, такое как контейнер, с помощью известных процессов, которые не вызывают ориентации, обычно с помощью термоформования. Термин «контейнер» относится к любому изделию, имеющему отверстие для введения продукта, в частности, пищевых продуктов.

Для определения способности поглощать кислород сополимеров по изобретению скорость поглощения кислорода может быть рассчитана путём измерения времени, прошедшего до определённого снижения содержания кислорода в герметизированном контейнере.

Другое определение приемлемого поглощения кислорода получается из тестирования реальных упаковок.

Способность поглощать кислород изделием в соответствии с изобретением может быть измерена путём определения количества потребляемого кислорода до исчерпания эффективности поглощения изделием.

Пластиковый материал по настоящему изобретению предлагает систему поглощения кислорода с высокой поглощающей способностью по кислороду, точной корректировкой скорости пропускания кислорода во внутреннюю часть упаковки и подходящей прозрачностью конечных пластиковых изделий.

Методы испытаний.

Свойства продукта определяют следующими методами, если не указано иное:

Значения плотности определяются в соответствии с ASTM D792 (г/см³).

Значения скорости течения расплава (MFR) определяют в соответствии с ASTM D1238 (г/10 мин при указанных температуре и массе).

Метод измерения поглощающей способности кислорода.

Литую плёнку, включающую подходящую поглощающую композицию, вводят в стеклянную ёмкость, снабжённую оптическим датчиком и резиновой крышкой.

Измерение содержания кислорода в свободном пространстве ёмкости затем проводят с использованием двух различных методов. Одним из них является непроницающее измерение датчиком кислорода и преобразователем Fibox®. Другой является CheckMate 3 O₂ (Zr) CO₂-100%.

Для обоих из них данные собираются параллельно, по меньшей мере, для двух образцов одного и того же состава через регулярные промежутки времени. Для каждого образца поглощение кислорода в определённое время рассчитывается как разница между содержанием кислорода, измеренным в данный момент времени, и содержанием кислорода, измеренным в момент времени 0, которое близко к 21%. Поглощение кислорода затем усредняется по количеству образцов, измеренных для каждой композиции, и наносится в зависимости от времени.

Осуществление изобретения

Примеры

мас.%, указанные в следующих примерах, приведены относительно общей массы смеси, композиции или изделия; части являются массовыми частями;

"ex" означает пример; "сех" означает сравнительный пример; MB означает концентрат; CO означает соединение, "D" означает прямое дозирование соответствующих добавок.

Используемое оборудование.

Оборудование, используемое для выполнения производственных испытаний литой плёнки ПЭТ, описанных ниже, состоит из

одношнекового экструдера, диаметр шнека 25 мм,

1 устройство замены фильтра с фильтрующей сеткой 40 микрон,

1 формующая плоская головка шириной 350 мм для изготовления однослойной плёнки,

1 горизонтальный каландр с 3 роликками.

Используемые вещества.

Компонент а: A1:

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ), имеющий плотность 1,35-1,45 г/см³ и характеристическую вязкость 0,74-0,78 дл/г (ASTM D3236-88).

Компонент а: A2:

Полибутилентерефталат (PBT), имеющий плотность 1,28-1,32 г/см³ и характеристическую вязкость от 0,90-1,00 дл/г (ASTM D3236-88).

Компонент b: B1 -B 13:

Сложный полиэфир - простые эфиры готовят с использованием следующей общей методики:

В многогорлой колбе объёмом 500 мл, оборудованной мешалкой KPG, ёлочным дефлегматором, источником вакуума и насадкой, химические вещества в соответствии с табл. 1 помещают в реактор в атмосфере азота и в количестве, указанном в табл. 1.

Смесь нагревают до внутренней температуры 60°C с последующим добавлением 200 мкл тетраизо-пропилортотитаната.

В течение 2 ч температуру реакционной смеси непрерывно повышают до 230°C при слабом потоке азота (5 л/ч) и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч. После достижения 70°C метанол начинает отгоняться. После достижения 190°C непрерывно начинает отгоняться этиленгликоль. После этого поток N₂ останавливают и давление реакционной смеси непрерывно снижают до 400 мбар при 230°C в течение 165 мин с последующим дальнейшим непрерывным снижением давления до 1 мбар в течение 90 мин. На следующем этапе реакционную смесь перемешивают при давлении 1 мбар и внутренней температуре 230°C в течение дополнительных 4 ч. По истечении этого периода времени внутреннее давление в реакционной колбе снова доводят до 1 бар, используя N₂, и затем расплав полимера удаляют из реактора и дают ему затвердеть.

Для определения молекулярной массы сложного полиэфира - простого эфира проводят измерения с использованием ГПХ при следующих условиях:

Колонки: 1 x PSS SDV Guard, 5 мкм, 50 мм x 8,0 мм ID;
 1 x PSS SDV 100 Å, 5 мкм, 300 мм x 8,0 мм ID;
 1 x PSS SDV 1000 Å, 5 мкм, 300 мм x 8,0 мм ID;
 1 x PSS SDV 100000 Å, 5 мкм, 300 мм x 8,0 мм ID;
 Детектор: RI;
 Температура печи: 40°C;
 Расход: 1 мл/мин;
 Объём впрыска: 50 мкл;
 Элюент: ТГФ;
 Вычисление: PSS-WinGPC Версия 8.2;
 Калибровка: стандарты полистирола в диапазоне 682-1 670 000 Да;
 Внутренний стандарт: толуол;
 Концентрация впрыска: 4 г/л в ТГФ.

Таблица 1

Образец	DMT/г	DMI/г	Poly-THF 1000/г	Poly-THF 2000/г	PEG 1000/г	PR-1000/г	MPEG 750/г	M41/г	ε-Капролактон/г	1,4-Бутандиол/г	EG/г	PG/г	Na-Ацетат/г	ϕ	Ω	M _w /г*моль ⁻¹	M _n /г*моль ⁻¹
B1	48,5			50,0	25,0		25,0				125,0		0,3	0,8	1,5	17311	8073
B2	48,5			50,0	37,5		12,5				125,0		0,3	0,4	1,5	28398	12019
B3	48,5			50,0	43,8		6,3				125,0		0,3	0,2	1,5	35318	16430
B4*	48,5			50,0	50,0						125,0		0,3	0,0	1,5	39852	18412
B5	43,7	4,9		50,0	37,5		12,5				125,0		0,3	0,4	1,5	27623	11793
B6	48,5	4,9		50,0	43,8		6,3				125,0		0,3	0,2	1,5	36165	15054
B7	48,5	4,9		50,0	46,9		3,1				125,0		0,3	0,1	1,5	24979	10948
B8	48,5		50,0		37,5		12,5				125,0		0,3	0,4	1,5	27986	13604
B9	48,5			50,0		37,5	12,5				125,0		0,3	0,4	1,5	26281	11626
B10	48,5			50,0	37,5			12,5			125,0		0,3	0,4	1,5	38476	17954
B11	48,5			50,0			12,5		37,5		37,5		0,3	0,4	1,5	32345	11953
B12	48,5			50,0	37,5		12,5			29,3		24,7	0,3	0,4	1,5	29894	13465
B13	48,5			50,0			18,8		31,3		37,5		0,3	0,6	1,5	25310	10501

* B4 Сравнительный образец - для синтеза этого полимера не использовалась концевая группа.

DMT = диметилтерефталат.

MPEG 750 = монометоксилированный поли(этиленгликоль) - моноол.

DMI = диметилизофталат (средняя молекулярная масса (M_n) = 0,75 кДа).

Poly-THF 1000 = Поли-ТГФ-диол (средняя молекулярная масса (M_n) = 1 кДа).

M41 = Монометоксилированный поли(этиленгликоль)-со-поли(пропилен гликоль) -моноол (средняя молекулярная масса (M_n) = 2 кДа).

Poly-THF 2000 = Поли-ТГФ-диол (средняя молекулярная масса (M_n) = 2000 кДа).

EG = этиленгликоль.

PEG 1000 = Поли(этиленгликоль)диол (средняя молекулярная масса (M_n) = 1 кДа).

PG = Пропиленгликоль.

PR 1000 = Поли(этиленгликоль)-со-поли(пропиленгликоль)диол (средняя молекулярная масса (M_n) = 1 кДа).

Компонент c: C1:

Твёрдая форма стеарата кобальта (концентрация элементарного кобальта 9,5%).

Компонент d: D1:

Поверхностно-активное вещество.

Концентраты MB1 -MB 10.

Компоненты совместно гомогенизируют с использованием экструдера Leistritz® ZSE18HP при температуре 260°C для получения твёрдого концентрата MB; табл. 2 даёт подробную информацию.

Таблица 2

Концентраты	Используемые компоненты [части]												
	A1	A2	B1	B4	B5	B8	B9	B10	B11	B12	B13	C1	D1
MB1	83			17									
MB2 (Компаунд)	97,8		2,2										
MB3	90				10								
MB4	90					10							
MB5	90						10						
MB6	90							10					
MB7	90								10				
MB8	90									10			
MB9	90										10		
MB10		86										6	8

Получение литых плёнок.

В качестве примера рабочего режима литые плёнки толщиной 200 мкм получают путём экструзии с использованием Colling E 25 РК введением компонента A1, предварительно высушенного в течение 18 ч при 120°C, в основной бункер аппарата и путём добавления других компонентов (непосредственно дозированных MB и/или чистых добавок) через дозирующие устройства, подаваемых в основной поток компонента A1 перед входом в цилиндр блока впрыска. Температуру экструдера можно поддерживать на уровне 260°C, и температура плоской головки составляет 270°C.

Рабочие условия во время испытания следующие: T1 = 60°C/T2 = 240°C/T3 = 260°C/T4 = 260°C/T5 = 260°C/T_{головки} = 270°C/T_{календров} = 70°C/обороты шнека 80 об/мин.

Таблица 3

ex-срех	Тип материала	Композиция (%)		
срех1		100 PET		
срех2	MB	86,3 PET +	12 MB1 +	1,7 MB10
ex2	CO	7,3 PET +	91 MB2 +	
ex3	D	96,3 PET +	2 B1 +	
ex4	D		2 B2 +	
ex5	D		2 B3 +	
срех6	D		2 B4 +	
ex7	MB	78,3 PET +	20 MB3 +	
ex8	MB		20 MB4 +	
ex9	MB		20 MB5 +	
ex10	MB		20 MB6 +	
ex11	MB		20 MB7 +	
ex12	MB		20 MB8 +	
ex13	MB		20 MB9 +	

Поглощающую способность по кислороду (в мл O₂, на грамм композиции), соответствующая литым плёнкам, измеряют способами, описанными выше. В табл. 4 приведены данные о поглощении кислорода композициями с различными структурами сополимера и различным количеством концевых групп.

Таблица 4

Θ	0,0	0,2	0,4	0,8	0,4	0,6
Образец	срех6	ex5	ex4	ex3	ex11	ex13
День						
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	6,2	6,2	4,7	2,0		

3					0,8	0,6
6	24,0	20,8	17,9	6,4		
7	29,1	24,8	21,8	7,8	4,5	3,1
9	37,5	32,1	27,4	9,2		
10					13,0	6,5
12	44,7	42,2	36,0	11,8		
14	52,0	50,6	42,2	14,8	28,2	13,2
17					39,4	19,7
19	68,3	64,4	55,6	23,0		
21	71,9	70,5	60,1	27,2	50,7	26,4
23	76,8	70,5	64,5	31,4		
26	82,2	76,5	68,1	36,9		
28	91,8	78,8	71,6	40,9		

При сравнении между ex3, ex4, ex5 и srex6 наблюдается значительная зависимость скорости поглощения кислорода от количества присутствующих концевых групп. Как правило, количество поглощаемого кислорода уменьшается, когда вводится большее количество групп. Скорость поглощения кислорода значительно зависит от количества концевых групп, содержащихся в сложном полиэфире - сопростом полиэфире, поэтому можно точно скорректировать и контролировать количество поглощаемого кислорода, увеличивая или уменьшая количество концевых групп.

Этот эффект наблюдается, когда добавки сложного полиэфира - сополиэфира дозируются вместе со смолой непосредственно в загрузочный механизм экструдера, а также при приготовлении МВ.

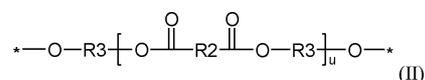
Ex11 и ex13, которые относятся к сложным полиэфиром с концевыми группами, которые отличаются от полиэфиров ex3-ex5 и srex6, демонстрируют точно такое же поведение: более высокие количества концевых групп отражают снижение поглощения кислорода.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир, включающий:

(i) сегменты простого полиэфира, в которых по меньшей мере один сегмент простого полиэфира содержит по меньшей мере один сегмент политетраметиленаоксида,

(ii) сегменты сложного полиэфира, где сегменты сложного полиэфира (ii) представлены формулой (II)



в которой * представляет связь с мостиковым элементом (iii),

R2 и R3 независимо друг от друга представляют необязательно замещённый углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₃-алкокси, нитро, циано и сульфо, и

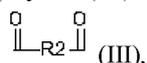
u является целым числом 1-50;

(iii) мостиковые элементы структуры -CO-R2-CO-, в которых R2 представляет необязательно замещённый двухвалентный углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₅-алкокси, нитро, циано или сульфо, или их комбинацию;

(iv) одна или две концевые группы R1-O-(C₂-C₄-O)_e*, где R1 представляет алифатический углеводородный остаток с 1-24 атомами углерода, олефиновый углеводородный остаток с 2-24 атомами углерода, ароматический углеводородный остаток с 6-14 атомами углерода, причём указанные углеводородные остатки необязательно замещены C₁-C₅-алкокси, нитро, циано, сульфо или их комбинацией и e представляет целое число 0-1000.

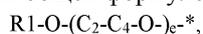
2. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по п.1, в котором сегменты простого полиэфира (i) содержат сегменты этиленаоксида, сегменты пропиленаоксида или их комбинацию.

3. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1, 2, в котором мостиковые элементы описываются формулой (III)



в которой R2 представляет необязательно замещённый двухвалентный углеводородный остаток, состоящий из 1-100 атомов углерода, где заместители представляют собой C₁-C₅-алкокси, нитро, циано или сульфо, или их комбинацию.

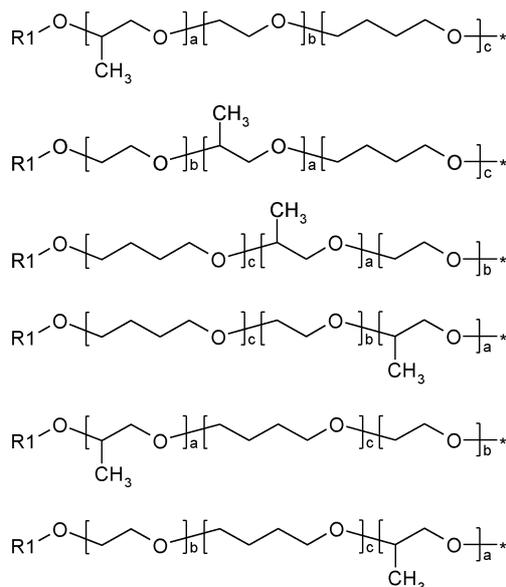
4. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-3, в котором концевые группы описаны следующей общей формулой



в которой R1 такой, как определено в п.1,

e является целым числом 0-500.

5. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-3, в котором R1-O-(C₂-C₄-O)_e* соответствует следующим формулам:



в которых различные мономеры распределены случайным образом, блоками или комбинацией случайного и блочного распределения, и b представляет целое число 0-250, a является целым числом 0-250, c представляет целое число 0-70, и сумма $a + b + c$ составляет 0-570; и

R1 такой, как определено в п.1.

6. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-5, в котором R1 обозначает метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, *n*-пентил, изопентил, втор-пентил, неопентил, 1,2-диметилпропил, изоамил, *n*-гексил, втор-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, 2-этилгексил, *n*-нонил, *n*-децил, тридецил, изотридецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил, метилфенилциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклодецил.

7. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-6, в котором среднечисленная молекулярная масса составляет 2000-1000000 г/моль.

8. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-7, в котором массовое отношение Ω , определяемое как массовое отношение между содержанием поли(тетраметиленоксида) и общим содержанием всех элементов дикарбонильной структуры (ii) и (iii), составляет 0,1-10.

9. Сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-8, в котором массовое отношение Θ , определяемое как массовое отношение между содержанием концевой группы и общим содержанием всех элементов дикарбонильной структуры (ii) и (iii), находится между 0,001 и 100.

10. Способ получения сополимера простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из предшествующих пп.1-9, включающий поликонденсацию сегментов простого полиэфира, включающих по меньшей мере один сегмент политетраметиленоксида, как определено в п.1, сегменты сложного полиэфира, как определено в п.1, мостиковые элементы и концевые группы, как определено в п.1.

11. Активная композиция кислородного барьера, включающая сополимер простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из пп.1-9 и катализатор на основе переходного металла в форме соли, где соли включают олеат кобальта, пропионат кобальта, стеарат кобальта и неodeканоат кобальта.

12. Кислородопоглощающий пластиковый материал, включающий компонент а), который является ПЭТ-термопластичным полимером; компонент б), который является сополимером простой полиэфир-сложный полиэфир по любому из пп.1-9; и

компонент с), который является катализатором на основе переходного металла в форме соли, где соли включают олеат кобальта, пропионат кобальта, стеарат кобальта и неodeканоат кобальта.

13. Пластиковый материал по п.12, который является концентратом, соединением или формованным изделием.

14. Пластиковый материал по п.12 или 13, который является контейнером или плёнкой или их частью.

