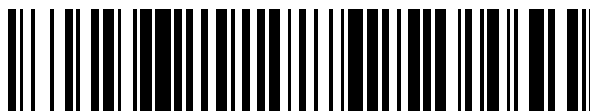


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 104**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

C09K 15/02 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C09K 15/22 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2006 E 06735060 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1848659**

54 Título: **Composiciones de eliminación de oxígeno y envases que comprenden dichas composiciones**

30 Prioridad:

15.02.2005 US 652888 P

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

28.08.2013

73 Titular/es:

**CONSTAR INTERNATIONAL INC. (100.0%)
ONE CROWN WAY
PHILADELPHIA, PA 19154, US**

72 Inventor/es:

**DESHPANDE, GIRISH NILKANTH;
GOVINDARAJAN, VENKAT;
ROST, JOHN y
SILVERMAN, ALAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 421 104 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).

L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar (por ejemplo, sustituye un átomo de H del Ar) en la estructura (I);

x es 0, 1 o 2;

5 Ar es arilo o heteroarilo;

R_1 y R_2 , son cada uno independientemente, H, alquilo C_1-C_{12} , alcoxilo C_1-C_6 , ariloxilo C_6-C_{20} , R_1 y R_2 , son cada uno independientemente, H, alquilo C_1-C_{12} , alcoxilo C_1-C_6 , ariloxilo C_6-C_{20} , hidroxilo, alqueno C_2-C_6 , $NR_{19}R_{20}$, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, $-C(=O)H$, L, o dos R_1 o dos R_2 grupos pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$; R_3 y R_4 son cada uno H;

10 R_5 a R_{10} son cada uno, independientemente, H o alquilo C_1-C_3 ;

R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

R_{19} y R_{20} son cada uno, independientemente, H, alquilo C_1-C_6 , o arilo C_6-C_{20} ;

R_{21} y R_{24} son cada uno, independientemente, alquilo C_1-C_6 ;

15 R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son cada uno, independientemente, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;

q es 0 o un número entero desde 1 hasta 4;

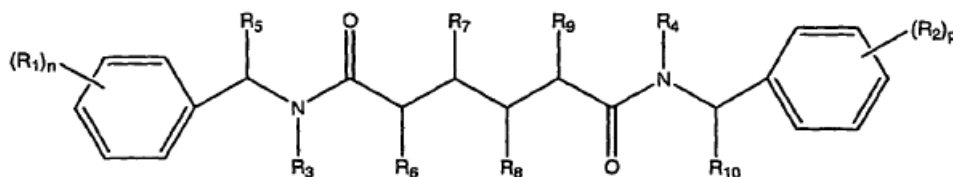
s y z son, independientemente 1, 2 o 3;

t y u son, independientemente 1 o 2; y

20 (c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm.

Algunos compuestos tienen R_1 , R_2 , y R_{11} como alquilo C_1-C_6 .

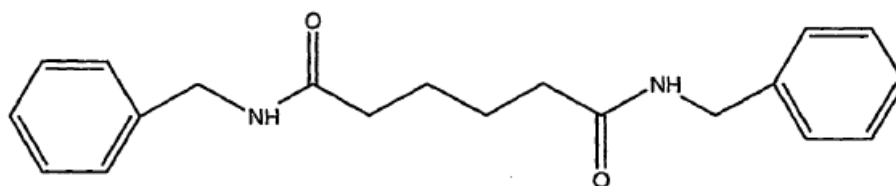
25 En algunas realizaciones, la composición es de la fórmula:



30 En algunos compuestos, n y p son cada uno 0, 1 o 2. En ciertos compuestos, R_1 y R_2 son cada uno independientemente H, alquilo C_1-C_4 , hidroxilo, alcoxilo C_1-C_3 , o hidratos de carbono. Algunas composiciones tienen R_1 y R_2 son cada uno independientemente H, metilo, etilo, hidroxilo, metoxilo, etoxilo o glucosa.

En algunas realizaciones, R_5 a R_{10} son H. En ciertas realizaciones, R_1 y R_2 son cada uno H.

Algunas composiciones son de la fórmula:



35 Algunas realizaciones preferidas tienen una concentración de metal de transición de 30 a 150 ppm. En algunas realizaciones, cobalto es el metal de transición. En ciertas realizaciones, el al menos un metal de transición comprende cobalto y zinc.

40 El polímero de base comprende un polímero de poliéster. En ciertas de estas realizaciones, el polímero de poliéster es poli(tereftalato de etileno).

45 Algunas realizaciones tienen el componente orgánico oxidable presente en una cantidad del 1 al 10 por ciento en peso basándose en el peso de la composición. En otras realizaciones, el componente orgánico oxidable está presente en una cantidad del 1 al 5 por ciento en peso basándose en el peso de la composición. En todavía otras realizaciones, el componente orgánico oxidable está presente en una cantidad del 1 al por ciento en peso basándose en el peso de la composición.

50 La composición puede comprender adicionalmente uno o más de colorante, carga, adyuvante de cristalización, modificadores del impacto, lubricantes superficiales, agente de desanidado, estabilizador, agente de absorción de luz ultravioleta, o colorante, por ejemplo.

En algunas realizaciones, la invención se refiere a una pared para un envase, comprendiendo la pared una composición que comprende:

- 5 -- al menos un polímero de base que comprende un polímero de poliéster;
- al menos un componente orgánico oxidable no polimérico que está presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto que se describe en el presente documento; y
- 10 -- al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo que está presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm. En algunas composiciones, la pared es una única capa. En algunas realizaciones, la pared es multicapa. En la última realización, puede disponerse una primera capa radialmente hacia fuera a partir de una segunda capa que contiene el componente orgánico oxidable.

En otra realización, la invención se refiere a un método para envasar un material sensible al oxígeno que comprende:

- 15 (a) preparar un envase que tiene una pared que comprende una composición que comprende:
 - un polímero de base que comprende un polímero de poliéster;
 - 20 -- un componente orgánico oxidable no polimérico que está presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto que se describe en el presente documento; y
 - al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo que está presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;
- 25 (b) introducir el material sensible al oxígeno en el envase; y
- (c) cerrar el envase.

Aún en otras realizaciones, la invención se refiere a un método para producir un recipiente que tiene una pared con propiedades de barrera de oxígeno que comprende:

- 30 (a) proporcionar una mezcla de polímero que comprende al menos un polímero de base que contiene al menos un componente orgánico oxidable no polimérico que está presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto que se describe en el presente documento; teniendo la mezcla al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;
- 35 (b) formar el producto de la etapa (a) dando una pared; y
- (c) formar un recipiente que comprende la pared.

En realizaciones adicionales, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un artículo que comprende:

- 40 (a) formar una masa fundida combinando los siguientes ingredientes en una zona de procesamiento de masa fundida:
 - un polímero de base que comprende un polímero de poliéster;
 - 45 -- un componente orgánico oxidable no polimérico que está presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto que se describe en el presente documento;
 - al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo que está presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm; y
- 50 (b) formar un artículo a partir de la masa fundida.

En ciertas realizaciones, el artículo es una preforma, una lámina, una película, una copa, una jarra o una botella.

- 55 En realizaciones preferidas de la invención, las composiciones que se describen en el presente documento se usan en botellas de monocapa. Estas composiciones son ventajosas por eliminar sustancialmente la turbidez en tales composiciones en comparación con otros eliminadores de oxígeno comerciales que se usan en aplicaciones de monocapa. En otras realizaciones las composiciones se usan en una o más capas de una pared de multicapa de un envase, dando protección del contenido contra el oxígeno sin añadir opacidad a la pared.

60 **Breve descripción de los dibujos**

- 65 La figura 1 muestra la dispersión de monómero-1 al 3% en la matriz de PET medido usando técnica de SEM convencional usada para evaluar la dispersión de nailon MXD6 en PET frente a una dispersión que comprende MXD6 (un nailon que se fabrica por Mitsubishi Gas Chem) a una carga nominal del 3%.

Las figuras 2 y 3 muestran el % de agotamiento de oxígeno en los viales a lo largo del tiempo de muestras que tienen monómeros I y II.

5 La figura 4 muestra la permeación de oxígeno de botellas que contienen monómero-I que se montaron 2 días después de la fabricación y 69 días después de la fabricación.

La figura 5 muestra la permeación de oxígeno de botellas que contienen monómero-II que se montaron 3 días después de la fabricación y 47 días después de la fabricación.

10 La figura 6 muestra la evidencia de eliminación para composiciones que contienen monómero-I.

La figura 7 muestra la disminución en la concentración de oxígeno a lo largo del tiempo para una combinación de monómero al 3% en comparación con una composición de combinación de MXD6-Co⁺⁺-PET Monoxbar™ típica usada por Constar en aplicaciones de envasado.

15 La figura 8 muestra las tasas de permeación de oxígeno para recipientes llenados en caliente de 16 y 20 oz que se montaron en un dispositivo de medición de la permeación de oxígeno 10 días más tarde después de haberse almacenado vacíos en condiciones de temperatura y presión normales (STP).

20 La figura 9 muestra las tasas de permeación de oxígeno para botellas de 20 oz que se soplaron a partir de preformas y se almacenaron vacías durante 25 días en condiciones STP antes de las pruebas.

La figura 10 presenta un análisis termogravimétrico (TGA) que muestra el efecto del tiempo de permanencia sobre la descomposición del monómero-I en la prensa extrusora.

25 La figura 11 muestra un análisis TGA donde una mezcla de peso conocido de monómero-I se colocó en una cazuela de muestras y se calentó la mezcla rápidamente (se usó una tasa de calentamiento de 40 °C/min) hasta 280 °C. La temperatura de muestra se mantuvo a 280 °C durante un periodo de 300 segundos (para simular el tiempo de permanencia típico en la prensa extrusora) y se registró la exploración de TGA resultante.

30 Las figuras 12 y 13 muestran el porcentaje de oxígeno que permanece en el vial después de un día en función del % de contenido en diamida y contenido en cobalto.

35 Las figuras 14 y 15 ilustran el efecto del contenido en diamina y las temperaturas de la prensa extrusora sobre el oxígeno que permanece en el vial después de 7 días.

Las figuras 16 y 17 muestran la interacción del contenido en diamida, las temperaturas de la prensa extrusora, y el tiempo de ciclo de inyección.

40 La figura 18 muestra el rendimiento de eliminación de oxígeno a lo largo del tiempo.

La figura 19 muestra el efecto del tipo de PET en el rendimiento de eliminación de oxígeno.

45 Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

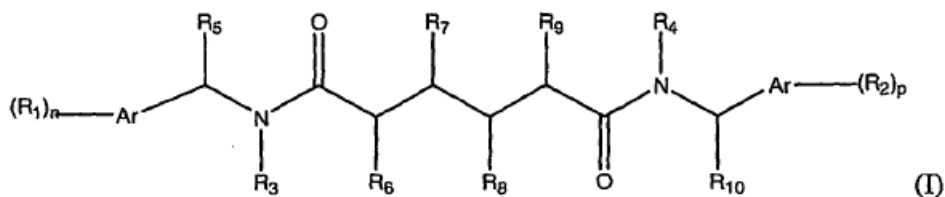
La presente invención se refiere a composiciones que son útiles en la fabricación de envases para materiales sensibles al oxígeno. En algunas realizaciones, la invención se refiere a una composición de polímero de poliéster, preformas, y recipientes moldeados por soplado con buenas propiedades de eliminación de oxígeno así como una turbidez sustancialmente reducida en comparación con composiciones de PET comerciales actuales, que contienen un eliminador de oxígeno compuesto por nailon MXD6 o por Amosorb, un eliminador de O₂ que contiene oligómeros de polibutadieno.

50 Se prefiere que el componente orgánico oxidable no polimérico de la presente invención tenga un alto grado de afinidad por poliésteres.

55 En ciertas realizaciones preferidas, la invención se refiere a composiciones que contienen un polímero de base que comprende un polímero de poliéster, un metal de transición en un estado de oxígeno positivo, y al menos un componente orgánico oxidable no polimérico presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

60

E es



(I)

- L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O)-O)_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I);
 x es 0, 1 o 2;
 Ar es arilo o heteroarilo;
 R₁ y R₂ son cada uno independientemente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₆, ariloxilo C₆-C₂₀, hidroxilo, alqueno C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, -C(=O)H, L, o dos R₁ o dos R₂ grupos pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O;
 R₃ y R₄ son cada uno H;
 R₅ a R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁-C₃;
 R₁₈ es alquilo C₂-C₆;
 R₁₉ y R₂₀ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;
 R₂₁ y R₂₄ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆;
 R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;
 n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;
 q es 0 o un número entero desde 1 hasta 4;
 s y z son, independientemente 1, 2 o 3; y
 t y u son, independientemente 1 o 2.

El término "alquilo" se refiere a una cadena de hidrocarburo alifático sustituido o no sustituido. Los grupos alquilo tienen cadenas lineales y ramificadas. En algunas realizaciones, los alquilos tienen desde 1 hasta 12 átomos de carbono o de 1 a 6 átomos de carbono, a menos que se especifique explícitamente lo contrario. Los grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, l-butilo y t-butilo. Específicamente incluidos dentro de la definición de "alquilo" se encuentran aquellas cadenas de hidrocarburo alifático que están opcionalmente sustituidas.

El término "alcoxilo," tal como se usa en el presente documento, se refiere al grupo R-O- donde R es un grupo alquilo tal como se define en el presente documento.

El término "arilo" se define en el presente documento como un resto carbocíclico aromático de hasta 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos arilo tienen 6-20 átomos de carbono o 6-14 átomos de carbono. Los arilos pueden ser un único anillo (monocíclicos) o múltiples anillos (bicíclicos, hasta tres anillos) condensados o unidos covalentemente. Cualquier posición de anillo adecuada del resto arilo puede estar covalentemente unida a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo, y acenaftenileno. En algunas realizaciones, fenilo es un arilo preferido. Los grupos arilo pueden estar también opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes.

El término "ariloxilo" se refiere al grupo -O-Ar donde Ar es un grupo arilo tal como se define en el presente documento.

El término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo heterocíclico aromático, que puede ser un único anillo (monocíclico) o múltiples anillos (bicíclico, hasta tres anillos) condensados o unidos covalentemente y que tiene por ejemplo de 5 a 20 miembros de anillo. Los anillos pueden contener desde uno hasta cuatro heteroátomos seleccionados de nitrógeno (N), oxígeno (O) o azufre (S), donde el/los átomo(s) de nitrógeno o azufre están opcionalmente oxidados, o el/los átomo(s) de nitrógeno están opcionalmente sustituidos (por ejemplo, por alquilo tal como metilo) o cuaternizados. Cualquier posición de anillo adecuada del resto heteroarilo puede estar covalentemente unida a la estructura química definida. Los grupos heteroarilo a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pirrolo, furilo, piridilo, piridin-N-óxido, 1,2,4-tiadiazolilo, pirimidilo, tienilo, isotiazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, pirazinilo, pirimidilo, quinolilo, isoquinolilo, tiofenilo, benzotienilo, isobenzofurilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, carbazolilo, benzimidazolilo e isoxazolilo.

Sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alqueno, arilo o heteroarilo se conocen bien por los expertos en la técnica. Estos sustituyentes incluyen alquilo, alcoxilo, -SR₁₉, ariloxilo, hidroxilo, NR₁₉R₂₀, acetilo, ciano, nitro, glicerilo e hidratos de carbono, o dos sustituyentes tomados juntos pueden estar unidos como un grupo -alquilen- para formar un anillo. R₁₉ y R₂₀ son tal como se define en el presente documento.

Se cree que alguna composición, en ciertas circunstancias, puede producir una cantidad de derivado de bencilaldehído tras la descomposición. Como tal, es deseable que todo sustituyente sobre los grupos arilo sean aquéllos que no producen un sabor u olor pronunciado. Tales composiciones se determinan fácilmente por un experto en la técnica y pueden tenerse en cuenta cuando se seleccionan sustituyentes para grupos arilo.

5 Un resultado sorprendente de la reacción de eliminación de oxígeno de algunos de estos materiales de eliminador de oxígeno que comprenden bencilamidas es que los productos de descomposición que resultan de la oxidación catalítica por metal de transición en el estado de oxidación positivo, de acuerdo con esta invención, (algunos productos de descomposición pueden resultar también de procesamiento en fundido de los materiales) son bencilaldehídos, que pueden ser toxicológicamente inocuos. Bencilaldehído, procedente de la descomposición oxidativa del monómero I, es un aroma natural, y se reconoce en general como seguro para su uso en alimentos o para envases en contacto con alimentos. Esta inocuidad es sumamente deseable en envases para alimentos. Otras bencilaminas pueden seleccionarse de modo que los productos de descomposición sean aldehídos que se cree que son inocuos. Éstos incluyen 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído (también conocido como aldehído vanílico o vainillina), 10 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metilbenzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído, sal de sodio del ácido 4-hidroxibenzaldehído-3-sulfónico, (1,1'-bifenil)-4-carboxaldehído, 2-metoxibenzaldehído 4-nitrofenilhidrazona, 3,4,5-triacetoxibenzaldehído, 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 3-benzoxi-4-metoxibenzaldehído, sal de sodio del ácido 2-formilbencenosulfónico, 4-dodeciloxibenzaldehído, sal de sodio del ácido bencilaldehído-p-sulfónico, 3-benzoxibenzaldehído, 3-fenoxibenzaldehído, 5-nitrovainillina, etilvainilla beta-D-glucopiranosido, 1,4-benzodioxan-6-carboxaldehído, 3,4-dideciloxibenzaldehído, 4-benciloxi-3-metoxibenzaldehído, N-etil-N-hidroxi-2-metil-4-aminobenzaldehído, 2,4-dinitrobenzaldehído, sal de sodio del ácido 4-metoxibenzaldehído-3-sulfónico, 4-benciloxibenzaldehído, 4-(4-nitrobenziloxi)benzaldehído, 4-octilbenzaldehído, 2-hexiloxibenzaldehído, 3,4-didodeciloxibenzaldehído, 3,4-dioctiloxibenzaldehído, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído, y 3-(4-terc-butilfenoxi)benzaldehído. Aunque la eficacia en aplicaciones de envasado como eliminadores de oxígeno puede ser un tanto diferente de una bencilamina sustituida a otra, las ventajas en el producto de descomposición de aldehído que tiene límites de detección sensoriales reducidos puede ser una buena compensación, y esto puede determinarse mediante experimentación razonable y pruebas con los productos a envasarse.

En general, se cree que bencilaldehídos más grandes y sus sales tienen sabores menos intensos. Se cree también que los bencilaldehídos que tienen al menos un sustituyente de azúcar tendrán menos sabor que análogos no sustituidos. Los ejemplos de azúcares adecuados incluyen glucosa, sacarosa y lactosa.

"Hidratos de carbono" tal como se usa en el presente documento se refiere a monosacáridos, disacáridos y trisacáridos. Los hidratos de carbonos adecuados incluyen glucosa, sacarosa y lactosa. Un sustituyente de hidrato de carbono puede estar unido en cualquier posición adecuada.

El término "alqueno" se define en el presente documento como resto de hidrocarburo bivalente de cadena lineal o de cadena ramificada (C₂-C₂₀), derivado de un alcano o alqueno que está mono- o poliinsaturado. Tales grupos incluyen aquéllos en las configuraciones E o Z y todas las combinaciones posibles de configuraciones E y Z. Algunas cadenas de alqueno preferidas tienen 2-7 átomos de carbono.

El número de carbonos tal como se usa en las definiciones enumeradas en el presente documento se refiere a la estructura principal de carbono y ramificaciones de carbono y no incluye ningún átomo de carbono que esté contenido en los sustituyentes opcionales.

Las composiciones de la presente invención comprenden un polímero de base. En algunas realizaciones, el polímero de base es un poliéster. En ciertas realizaciones, los polímeros de poliéster de la invención son termoplásticos y, por lo tanto, la forma de las composiciones no están limitadas y pueden incluir una composición en la polimerización en fase fundida, como microgránulo amorfo, como polímero en estado sólido, como partícula semicristalina, como composición de materia en una zona de procesamiento de masa fundida, como preforma de botella, o en forma de una botella moldeada por soplado estirada u otros artículos. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es poli(tereftalato de etileno) (PET).

Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno) modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulativa de menos del 15 % en moles, o el 10 % en moles o menos, o el 8 % en moles o menos, o uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo en una cantidad de menos del 60 % en moles, o menos del 50 % en moles, o menos del 40 % en moles, o menos del 15 % en moles, o el 10 % en moles o menos, o el 8 % en moles o menos (denominado en conjunto por brevedad "PET") y homopolímeros y copolímeros de poli(naftalato de etileno) modificados con una cantidad acumulativa de con menos del 15 % en moles, o el 10 % en moles o menos, o el 8 % en moles o menos, de uno o más modificadores de ácido policarboxílico o modificado menos del 60 % en moles, o menos del 50 % en moles, o menos del 40 % en moles, o menos del 15 % en moles, o el 10 % en moles o menos, o el 8 % en moles o menos de uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo (denominado en conjunto por brevedad en el presente documento "PEN"), y combinaciones de PET y PEN. Un compuesto de hidroxilo o compuesto de ácido policarboxílico modificador es un compuesto distinto del compuesto contenido en una cantidad de al menos el 85 % en moles. El polímero de poliéster preferido es poli(tereftalato de alqueno), y con mayor preferencia es PET.

Las composiciones de poliéster pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para efectuar la esterificación y policondensación. Los procesos de fabricación en fase fundida de poliéster incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido por policondensación en el prepolímero y zonas de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster habitualmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido por prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada uno puede estar opcionalmente en estado sólido de acuerdo con métodos conocidos.

10 Otros polímeros de base pueden usarse con la presente invención. Un ejemplo es polipropileno.

El metal de transición usado en las presentes composiciones es un metal en el estado de oxidación positivo. Ha de indicarse que se contempla que puede usarse uno o más de tales metales. En algunas realizaciones, se añade cobalto en estado de oxidación +2 o +3. En algunas realizaciones, se prefiere usar cobalto en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones se utiliza cobre en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, se usa rodio en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, también puede añadirse zinc a la composición. Los compuestos de zinc preferidos incluyen aquéllos en un estado de oxidación positivo.

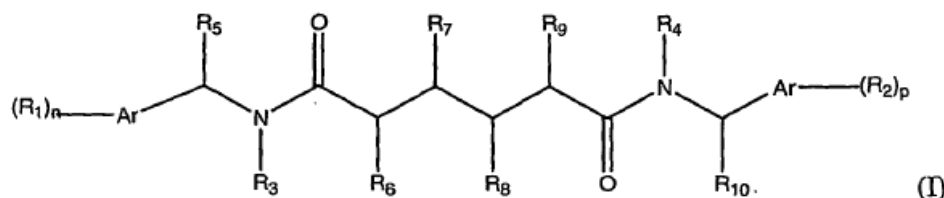
Contraiones adecuados para los cationes de metal de transición incluyen carboxilatos, tales como neodecanoatos, octanoatos, acetatos, lactatos, naftalatos, malatos, estearatos, acetilacetatos, linoleatos, oleatos, palmitatos, 2-etilhexanoatos, o etilenglicolatos; o como sus óxidos, boratos, carbonatos, cloruros, dióxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos, o silicatos entre otros.

En algunas realizaciones, niveles de al menos 10 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm de metal pueden lograr niveles de eliminación de oxígeno adecuados. La cantidad exacta de metal de transición usada en una aplicación puede determinarse mediante ensayos que se encuentran dentro del nivel de conocimiento de un experto en la técnica. En algunas realizaciones que implican aplicaciones de pared (en contraposición a aplicaciones de mezcla madre donde se usa más catalizador), se prefiere mantener el nivel de metal por debajo de 300 ppm y, en otras realizaciones, preferiblemente por debajo de 250 ppm. En composiciones de mezcla madre, el nivel de metal de transición puede oscilar entre 1000 y 10.000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el intervalo es desde 2000 hasta 5000 ppm.

El metal o metales de transición pueden añadirse puros o en un soporte (tal como un líquido o una cera) a una prensa extrusora u otro dispositivo para fabricar el artículo, o el metal puede estar presente en un concentrado o soporte con el componente orgánico oxidable, en un concentrado o soporte con un polímero de base, o en un concentrado o soporte con una combinación de polímero de base/componente orgánico oxidable. Alternativamente, al menos una porción del metal de transición puede añadirse como catalizador de polimerización a la reacción en fase fundida para fabricar el polímero de base (un polímero de poliéster en algunas realizaciones) y estar presente como metales residuales cuando el polímero se alimenta a la zona de fusión (por ejemplo la zona de moldeo por extrusión o por inyección) para fabricar el artículo tal como una preforma o una lámina. Es deseable que la adición del metal de transición no aumente sustancialmente la viscosidad intrínseca (v. in.) de la masa fundida en la zona de procesamiento de masa fundida. Así, el metal o metales de transición pueden añadirse en dos o más fases, tales como una vez durante la fase fundida para la producción del polímero de poliéster y de nuevo una vez más para la zona de fusión para fabricar el artículo.

Las composiciones de la presente invención comprenden al menos un componente orgánico oxidable no polimérico presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

50 E es



L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_z-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I); x es 0, 1 o 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

R₁ y R₂ son cada uno independientemente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₆, ariloxilo C₆-C₂₀, hidroxilo, alquenilo C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, -C(=O)H, L, o dos R₁ o dos R₂ grupos pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O; R₃ y R₄ son cada uno H;

R₅ a R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁-C₃;

R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

R₁₉ y R₂₀ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆;

R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

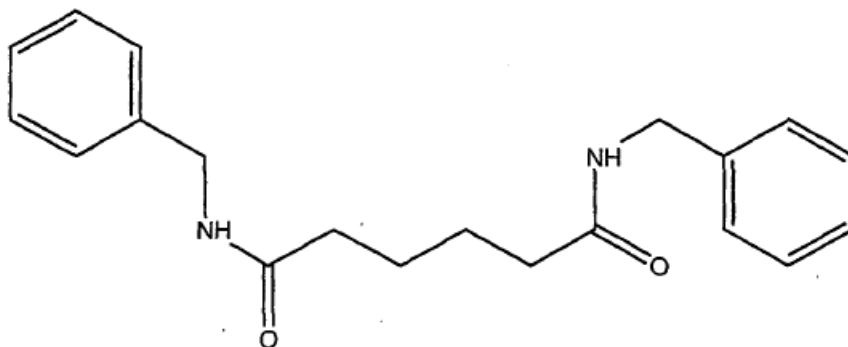
5 n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;

q es 0 o un número entero desde 1 hasta 4;

s y z son, independientemente 1, 2 o 3; y

t y u son, independientemente 1 o 2.

10 En algunas realizaciones, las composiciones comprenden al menos un monómero de la fórmula:



(monómero-I)

Al menos uno de estos monómeros que se describen en el presente documento se usarán normalmente en una cantidad del 0,1 al 10 por ciento en peso en un artículo basándose en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, el/los monómero(s) estarán presentes en una cantidad del 1 al 5 por ciento en peso basándose en el peso de la composición. En otras realizaciones, el/los monómero(s) estarán presentes en una cantidad del 1 al 3 por ciento en peso basándose en el peso de la composición.

En disoluciones de mezcla madre la cantidad de monómero será normalmente desde el 10 hasta el 90 por ciento en peso basándose en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, la cantidad de monómero será desde el 20 hasta el 80 por ciento en peso basándose en el peso de la composición.

Los compuestos que se describen en el presente documento, incluyendo monómeros I, pueden prepararse mediante métodos sintéticos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, podría derivarse el monómero-I haciendo reaccionar ácido adípico y bencilamina.

Además del monómero comentado en el párrafo anterior, las composiciones de la invención pueden contener uno o más materiales de eliminación de oxígeno adicionales. Estos materiales pueden ser de naturaleza polimérica, oligomérica o monomérica. Un material adecuado es MXD6, una poliamida, que se comenta en la patente de los EE.UU. N° 5.639.815. Otros materiales adecuados son poliolefinas que pueden añadirse como material combinado o como una unidad dentro del resto de polímero de base. Véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. N° 6.083.585.

La composición puede incluir también otros componentes tales como pigmentos, cargas, adyuvantes de cristalización, modificadores del impacto, lubricantes superficiales, agentes de desanidado, estabilizadores, agentes de absorción de luz ultravioleta, desactivadores de metal, agentes de nucleación tales como polietileno y polipropileno, estabilizadores de fosfato y colorantes. Otros componentes adicionales se conocen bien por los expertos en la técnica y pueden añadirse a la composición existente siempre que no impacten negativamente en el rendimiento de las composiciones. En particular, se conoce que han de evitarse ciertos iones de metal puesto que envenenan el efecto catalítico de los catalizadores de metal de transición de la invención que se describe en el presente documento. Normalmente, la cantidad total de tales componentes será inferior del 10% en peso con respecto a la composición total. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es inferior al 5% en peso con respecto a la composición total.

Un aditivo común que se usa en la fabricación de composiciones de polímero de poliéster usadas para preparar botellas moldeadas por soplado estirada es recalentamiento aditivo debido a que las preformas fabricadas a partir de la composición deben recalentarse antes de entrar en el molde para el soplado por estiramiento dando una botella. Puede usarse cualquiera de los aditivos de recalentamiento convencionales, tales aditivos incluyen diversas formas de partículas negras, por ejemplo negro de carbono, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vítreo, y carburo de silicio; las partículas grises tales como antimonio, y otros aditivos de recalentamiento tales como sílices, óxido de hierro rojo, etc.

En muchas aplicaciones, no sólo el contenido de los envases es sensible a la entrada de oxígeno, sino que el contenido puede verse afectado también por la luz UV. Los zumos de frutas y compuestos farmacéuticos son dos ejemplos de tales contenidos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, es deseable incorporar en la composición de poliéster uno cualquiera de los compuestos absorbentes UV conocidos en cantidades efectivas para proteger el contenido envasado siempre que los compuestos no impacten negativamente en el rendimiento.

Las presentes composiciones pueden prepararse mezclando un polímero de base (PET, por ejemplo) con el componente orgánico oxidable y la composición de metal de transición. Tales composiciones pueden prepararse mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. En ciertas realizaciones, algo o parte del metal de transición puede existir en el polímero de base antes del mezclado. El metal residual, por ejemplo, puede salir del procedimiento de fabricación del polímero de base. En algunas realizaciones, el polímero de base, el componente orgánico oxidable y el metal de transición se mezclan mediante agitación en tambor en una tolva. Otros ingredientes opcionales pueden añadirse durante este procedimiento de mezclado o añadirse a la mezcla después del mezclado mencionado anteriormente o a un componente individual antes de la etapa de mezclado mencionada anteriormente.

La presente composición puede prepararse también añadiendo cada ingrediente por separado y mezclando los ingredientes antes de procesar en fundido la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones, el mezclado puede estar justo antes de la zona del procedimiento en fundido. En otras realizaciones, uno o más ingredientes pueden premezclarse en una etapa separada antes de reunir todos los ingredientes.

El componente orgánico oxidable puede añadirse en forma pura o puede tratarse con un compuesto de tipo cera orgánica de bajo peso molecular para preparar un material de tipo pepita o perla por facilidad de dosificación durante el procedimiento de moldeo por inyección.

En algunas realizaciones, la invención se refiere al uso de las composiciones que se describen en el presente documento como componente de una pared que se usa en un envase para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad de eliminación necesaria de un envase tendrá que ser generalmente mayor para paredes que tenga una permeancia mayor en ausencia de aditivos de eliminación. Por consiguiente, es difícil conseguir un efecto comercialmente útil cuando se usan materiales de permeancia inherentemente mayor, a menos que la capa esté protegida, tal como con una capa de polímero u otro material, para reducir el flujo de O₂ que alcanza la composición de eliminación. Tales construcciones pueden encontrar una aplicabilidad particular cuando el requisito es una evacuación rápida de O₂ del espacio de cabeza, o en recipientes para productos sensibles a O₂ que también requieren paredes con baja permeancia al vapor de agua.

La pared puede ser una rígida, una lámina flexible, o una película adherente. Puede ser homogénea o estar laminada o recubierta con otros polímeros. Si está laminada o recubierta, entonces la propiedad de eliminación puede residir en una capa de la pared cuya permeancia es relativamente alta en ausencia de eliminación y que sola no funcionaría de manera muy satisfactoria pero que funciona satisfactoriamente en combinación con una o más capas distintas que tienen una permeancia relativamente baja pero propiedades de eliminación de oxígeno despreciables o insuficientes. Una sola de tal capa podría usarse en el exterior del envase puesto que éste es el lado desde el que el oxígeno llega en principio cuando el envase está cargado y sellado. Sin embargo, una capa de este tipo en cualquier lado de la capa de eliminación reduciría el consumo de capacidad de eliminación antes de llenar y sellar.

Cuando las presentes composiciones se usan en una pared o como una capa de una pared, la permeabilidad de la composición por oxígeno es ventajosamente no superior a 3,0, o 1,7, o 0,7, o 0,2, o 0,03 cm³ mm/(m² atm día). La permeabilidad de la composición proporcionada por la presente invención ventajosamente no es más de aproximadamente tres cuartos de aquélla en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es más de aproximadamente un medio, un décimo en ciertas realizaciones, un veinticincoavo en otras realizaciones, y no más de un centésimo aún en otras realizaciones de aquélla en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno. La permeabilidad en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno es ventajosamente no superior a 17 cm³ mm/(m² atm día), o 10, y o 6. Puede lograrse un efecto particularmente bueno para aquellas permeabilidades en el intervalo desde 0,5, o 1,0, hasta 10, o 6,0, cm³ mm/(m² atm día). Las mediciones de permeación de oxígeno pueden realizarse mediante métodos que se describen, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. N° 5.639.815.

En otro aspecto, la presente composición puede usarse como mezcla madre para su combinación con un polímero o componente que contiene polímero. En tales composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición será mayor para permitir que el producto combinado final tenga cantidades adecuadas de estos componentes. La mezcla madre puede contener también una cantidad del polímero a con la que ha de combinarse la mezcla madre. En otras realizaciones, la mezcla madre puede contener un polímero que es compatible con el polímero con el que ha de combinarse la mezcla madre.

Aún en otro aspecto, las composiciones de la presente invención pueden usarse para formar una capa de una pared que proporciona principalmente eliminación de oxígeno (incluyendo otra capa polímero que proporciona barrera de gas sin eliminación significativa), o como eliminador de espacio de cabeza (completamente encerrado, junto con el

contenido del envase, por una pared de envase). Tales técnicas se conocen bien por los expertos en la técnica.

El periodo de tiempo durante el que se mantiene la permeabilidad puede prolongarse almacenando los artículos en recipientes sellados o en una atmósfera inerte tal como nitrógeno antes de su uso con materiales sensibles al oxígeno. Un esquema de este tipo puede demostrar ser beneficioso cuando han de almacenarse preformas o rollos de película o lámina durante largos periodos antes de operaciones de envasado-conversión adicionales.

En otro aspecto, la invención proporciona un envase, ya sea rígido, semirrígido, plegable, con tapa o flexible o una combinación de los mismos, que comprende una pared tal como se forma a partir de las composiciones que se describen en el presente documento. Tales envases pueden formarse mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

Entre las técnicas que pueden usarse para fabricar artículos están el moldeo en general, moldeo por inyección, moldeo soplado de estiramiento, formación en caliente, moldeo por soplado de extrusión, y (específicamente para estructuras multicapa) coextrusión y laminación usando capas de unión de adhesivo. La orientación, por ejemplo mediante moldeo de soplado de estiramiento, del polímero es especialmente atractiva con poliésteres de ftalato debido a las ventajas mecánicas conocidas que resultan.

Artículos específicos incluyen preformas, recipientes y películas para el envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, compuestos farmacéuticos, y productos de cuidado personal donde es necesaria una alta barrera frente al oxígeno. Ejemplos de recipientes para bebidas para los que la presente invención es particularmente útil son botellas para contener zumos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida en la que el oxígeno afecta perjudicialmente al sabor, la fragancia, el funcionamiento (impedir la degradación de vitaminas), o el color de la bebida. Las composiciones de la presente invención son también particularmente útiles como una lámina para formar en caliente dando envases rígidos, y como películas para estructuras de envases flexibles. Los envases rígidos incluyen bandejas y tapas para alimentos. Los ejemplos de aplicaciones de bandeja para alimentos incluyen bandejas para alimentos para el horno dobles, o bandejas para alimentos de almacenamiento en frío, tanto en el recipiente de base como en la tapa (ya sea una tapa formada en caliente o una película flexible), donde la frescura del contenido en alimento puede corromperse con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención se usan también en la fabricación de recipientes para cosméticos y recipientes para compuestos farmacéuticos o dispositivos médicos.

Las paredes del envase de la presente invención pueden ser una única capa o una construcción en multicapa. En algunas realizaciones que usan paredes de multicapa, las capas exterior e interior pueden ser capas estructurales con una o más capas adicionales. Cualquiera de las capas puede contener el material de eliminación de oxígeno de esta invención. En algunas realizaciones, las capas exterior e interior comprenden poliolefina o un poliéster. En las realizaciones más preferidas, se prefiere un diseño de una única capa. Un diseño de este tipo puede tener ventajas en la simplicidad de fabricación y coste, sin sacrificar la transparencia del polímero de base de poliéster.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "un", "una", "el", "la" y similares se refieren tanto al singular como al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. "Una botella", por ejemplo, se refiere a una única botella o más de una botella.

También, tal como se usa en el presente documento, la descripción de una o más etapas de método no excluye la presencia de etapas de método adicionales antes o después de las etapas enumeradas combinadas. Etapas adicionales pueden ser también etapas intermedias a las descritas. Además, se entiende que las letras de las etapas de procedimiento o ingredientes es un medio conveniente para identificar actividades o ingredientes discretos y las letras enumeradas pueden disponerse en cualquier secuencia.

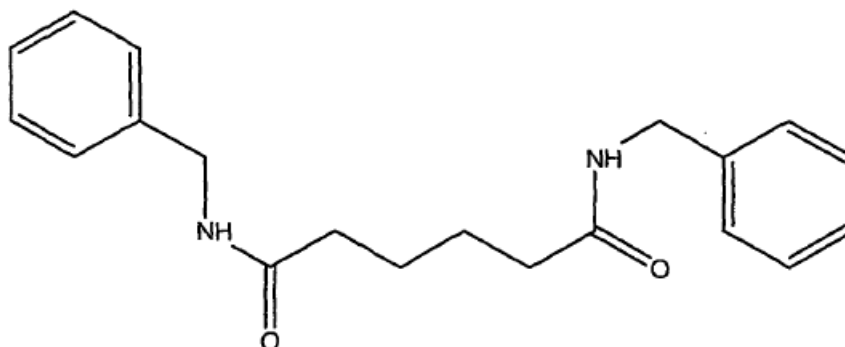
Cuando se presenta un intervalo de números en la solicitud, se entiende que el intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos entre los límites de intervalo indicados. Un intervalo de números incluye expresamente los números inferiores al los puntos finales indicados y aquéllos entremedias del intervalo indicado. Un intervalo de 1-3, por ejemplo, incluye los números enteros uno, dos y tres, así como cualquier fracción que resida entre estos números enteros.

Tal como se usa en el presente documento, "mezcla madre" se refiere a una mezcla de polímero de base, componente orgánico oxidable, y metal de transición que estará diluida, normalmente con al menos polímero de base adicional, antes de formar un artículo. Como tal, las concentraciones de componente orgánico oxidable y metal de transición son mayores que en el artículo formado.

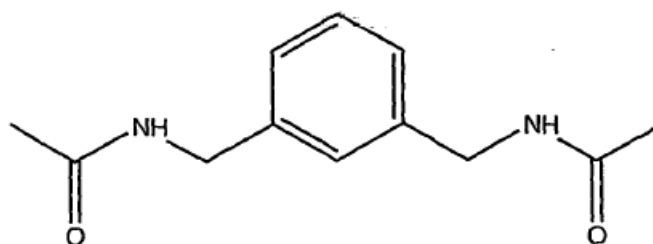
Tal como se usa en el presente documento, el término "combinar" incluye combinar o hacer reaccionar los componentes que se combinan.

Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden limitar el alcance de la invención. N,N'-bis(fenilmetil)hexano-diamida (denominado monómero-I, N° de registro de CAS 25344 - 24- 5) y N,N'-[1,3-fenilenbis(metilen)]-bis-acetamida (denominado monómero-II, N° de registro de CAS 131711- 99 - 4) se prepararon por Sigma Aldrich.



Monómero-I



Monómero-II (no de la invención)

Ejemplo 1

Se prepararon tiras extruidas usando una prensa extrusora Killion de sobremesa (con velocidad de salida de prensa extrusora típica entre 8-10 lbs / hora) para evaluar el potencial de eliminación de oxígeno usando oxi-sense™ para monómero-I y monómero-II. El perfil de temperatura a través de diferentes zonas de prensa extrusora usado fue típico para el uso para PET (aproximadamente 525 °F). Se cortaron películas extruidas en tiras delgadas y aproximadamente muestras de 2 g para cada formulación se sellaron en viales de vidrio de 22 ml y se almacenaron a temperatura elevada (70 °C). El % de agotamiento de oxígeno dentro de los viales a lo largo del tiempo se monitorizó usando el instrumento oxi-sense™ comercialmente disponible. Diferentes formulaciones y sus nombres en código respectivos se dan a continuación:

1. PET + 3% de 6007 + 100 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: T10)
2. PET + 3% de monómero - I + 100 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-I 3-100**)
3. PET + 3% de monómero - I + 200 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-I 3-200**)
4. PET + 5% de monómero - I + 100 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-I 5-100**)
5. PET + 5% de monómero - I + 200 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-I 5-200**)
6. PET + 3% de monómero - II + 100 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-II 3-100**)
7. PET + 3% de monómero - II + 200 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-II 3-200**)
8. PET + 5% de monómero - II + 100 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-II 5-100**)
9. PET + 5% de monómero - II + 200 ppm de polvo de carboxilato de Co (Código: **M-II 5-200**)

(Las formulaciones 6 a 9 no son de la invención).

El contenido en monómero I y monómero II real así como el contenido en cobalto en las tiras extruidas no se verificaron. Las gráficas en las figuras 2 y 3 muestran el % de agotamiento de oxígeno en los viales a lo largo del tiempo. Puede apreciarse que mientras que el monómero-I muestra una eliminación limitada, algunas de las composiciones de monómero-II eliminan así como la muestra control de Monoxbar™ (T10).

Es evidente que monómero-I y monómero-II tienen potencial de eliminación de oxígeno basándose en los datos de oxi-sense™ y se realizaron pruebas adicionales mediante la fabricación de recipientes de soplado reales.

Ejemplo 2

Se moldearon por inyección preformas en una máquina de moldeo por inyección de PET de 2 cavidades Husky LX160. Se prepararon preformas con las siguientes formulaciones:

- 5 Heat Wave™ (Voridian) PET + 3% de monómero - I + 75 ppm de polvo de carboxilato de Co
Heat Wave PET + 3% de monómero - II + 75 ppm de polvo de carboxilato de Co

10 Mezcla de PET, monómero-I (en forma de polvo) y carboxilato de cobalto (neodeconato de cobalto (Co NDA, CAS N° 27253-31-2) y mezcla de propionato de cobalto (CASN° 1560-69-6) con un contenido en metal Co del 20,5%) se combinaron en tambor y se alimentaron a una tolva de la máquina. La composición final real en la preforma no se verificó. Se soplaron botellas en una máquina de laboratorio de soplado y de calentamiento de una cavidad para la medición de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) y de la turbidez.

15 Resultados de ensayo de monómero - I:

Se soplaron botellas de 20 oz a partir de preformas y se almacenaron vacías en condiciones STP antes de las pruebas. Dos conjuntos de botellas vacías se montaron en un dispositivo de medición de permeación de oxígeno, similar al analizador MoCon Oxtran. El primer conjunto (A) se montó 2 días después de la fabricación, y el segundo conjunto (B) se montó 69 días después de la fabricación. Los resultados se muestran en la figura 4 donde:

- A. 2 días después de la fabricación (-◇-)
B. 69 días después de la fabricación (-□-).

25 Resultados de ensayo de monómero - I (Contd.):

Se midió una dispersión de monómero-I en la matriz de PET usando técnica de SEM convencional usada para evaluar la dispersión de nailon en PET. Una comparación de dispersión para la combinación de monómero-I / PET en comparación con comparación de nailon MXD6 / PET, cada una a una carga nominal del 3%, se muestra en la figura 1. Parece que existe una compatibilización significativa entre la matriz de monómero y PET en comparación con la de la combinación de MXD6. El porcentaje de turbidez se midió usando el medidor de turbidez y los valores para la botella de combinación de monómero-I en comparación con los de una botella solo de PET.

35 Los niveles de turbidez típicos para una formulación de Monoxbar al 3% serían > 15%. Es obvio que ha habido una mejora significativa en el nivel de turbidez usando el monómero -I como material de barrera. La formulación de combinación no es perceptiblemente diferente en transparencia en comparación con el recipiente de solo PET.

Composición	Turbidez, % (ASTM D1005)
Combinación de 97% de PET, 3% de MXD6	>15
Combinación de 97% de PET, 3% de monómero-I	2,7
Control 100% de PET	3,6

40 Resultados de ensayo de monómero - II:

Se moldearon preformas usando material de monómero - II al 3%, se dejaron en la máquina de moldeo Husky y se soplaron botellas de 16 oz usando RHBL. Se montaron dos conjuntos de botellas en un dispositivo de medición de permeación de oxígeno, similar al analizador MoCon Oxtran, tras almacenarse vacíos en condiciones STP. El primer conjunto (C) se montó 3 días después de la fabricación, y el segundo conjunto (D) se montó 47 días después de la fabricación. Los resultados se muestran en la figura 5.

Ejemplo 3

Se prepararon preformas en una máquina de 2 cavidades, de PET Husky LX 160 usando la siguiente formulación: Vitiva™ PET + 3% de N,N'-bis-(fenilmetil)-hexanodiamida (monómero-I) + 75 ppm de Co. Se combinaron en tambor Vitiva PET y polvo de monómero-I en un cubo y se alimentaron a la tolva de la máquina. Cobalto-NDA dispersada en un soporte de hidrocarburo líquido, se introdujo usando una bomba de desplazamiento positivo ColorMatrix. La composición final real en la preforma se verificó realizando análisis de nitrógeno e ICP. Se soplaron botellas en un molde de soplado de 16 oz de cavidad unitaria usando una máquina Sidel SBO-1. Se soplaron botellas y se montaron sobre un dispositivo de medición de permeación de oxígeno, similar al analizador MoCon Oxtran, 13 días después de la fabricación.

Resultados de ensayo:

60 La gráfica de la figura 6 muestra el rendimiento de OTR.

5 Como puede apreciarse a partir de la gráfica en la figura 6, se demuestra algo de eliminación. Con el fin de determinar el potencial de eliminación, se sellaron muestras desde la pared lateral del recipiente en un vial de 20 ml y se midió la disminución en % de oxígeno a lo largo del tiempo usando oxi-sense. La gráfica en la figura 7 muestra la disminución en la concentración de oxígeno a lo largo del tiempo para una combinación del 3% de monómero-I en comparación con una composición de combinación de Monoxbar™ MXD6-Co⁺⁺-PET típica usada en aplicaciones de envasado.

Resultados de ensayo:

10 Se midió el contenido en monómero-I realizando un análisis de nitrógeno (método Leco) mientras que el contenido en cobalto se midió usando análisis de espectroscopía de emisión en plasma acoplado (ICPES). Los resultados son tal como sigue:

15 Contenido en diamida: 2,6 - 2,7%
Contenido en Co: 63 - 71 ppm

20 La disminución en la concentración de oxígeno observada usando la prueba en vial proporciona evidencia de la capacidad / potencial de eliminación de monómero-I en una construcción de combinación monocapa con PET como resina de base. También sugiere posibles influencias de condiciones de procesamiento o de eliminación.

Ejemplo 4

25 Se realizaron pruebas adicionales para evaluar el efecto térmico en preformas de fabricación en una máquina Arburg (plataforma diferente) para observar el efecto del procesamiento sobre la eliminación. Las diferencias entre las máquinas de inyección Husky y Arburg usadas para los ensayos se resumen a continuación:

	Husky	Arburg
Diámetro de husillo	42 mm	25 mm
Unidad de inyección	Tipo P	Tipo RS
Canal caliente	Sí	No
Nº de inyecciones	12-13	2-3
Tiempo de ciclo	25 - 26 s	37 - 39 s
Tiempo de residencia aprox.	250-300 s	80 - 120 s

Resultados de ensayo:

30 Se fabricaron preformas usando la herramienta de preforma de 20 oz 38 g en una máquina de inyección Arburg de 70 ton, de única cavidad. Se prepararon preformas mediante agitación en tambor de microgránulos de PET, polvo de monómero-I y polvo de carboxilato de cobalto. Se usaron las siguientes formulaciones:

- 35 1. PET+ 3% de monómero-I + 75 ppm de Co
2. PET+ 5% de monómero-I + 75 ppm de Co

40 Se convirtieron preformas en recipientes de llenado en caliente de 16 y 20 oz y se montaron en un dispositivo de medición de permeación de oxígeno, similar al analizador MoCon Oxtran, 10 días más tarde después de almacenarse vacíos en condiciones STP. Los resultados se muestran en las gráficas de la figura 8.

La claridad de las botellas producidas son excelentes con los resultados de OTR medidos siendo hasta de un orden de magnitud mejor que los ejemplos anteriores, y el periodo de inducción no es evidente.

45 Se midió el contenido en monómero-I realizando un análisis de nitrógeno (método Leco) mientras que el contenido en cobalto se determinó usando análisis ICPES para botellas sometidas a prueba en el aparato de permeación de oxígeno. Los resultados son tal como sigue:

% de monómero	Co (ppm)	OTR (ml/día) Día 7
2,89	72	0,0064
2,66	70	0,0121
4,28	67	0,0011
3,82	56	0,0004

Ejemplo 4

Resultados de ensayo:

5 Se realizó un ensayo de validación fabricando preformas con un contenido en monómero-1 del 4%. Tal como se hizo anteriormente, se fabricaron preformas usando la herramienta de preforma de 20 oz 38 g en una máquina de inyección Arburg de 70 ton de una sola cavidad. Se prepararon preformas agitando en tambor microgránulos de PET, polvo de monómero-1 y polvo de carboxilato de cobalto. Se usó la siguiente formulación: PET+ 4% de monómero-I + 75 ppm de Co.

10 Se soplaron botellas de 20 oz a partir de las preformas y se almacenaron vacías en condiciones STP antes de las pruebas. Se soplaron botellas y se montaron en un dispositivo de medición de permeación de oxígeno, similar al analizador MoCon Oxtran 25 días más tarde. Los resultados se muestran en la figura 9.

15 A partir de los ejemplos anteriores es evidente que el procesamiento durante el moldeo por inyección (tamaño de prensa extrusora, tiempo de permanencia, tipo de husillo, configuración de inyección etc.) tienen una fuerte influencia sobre el rendimiento de eliminación de oxígeno. Con el fin de entender el efecto del tiempo de permanencia sobre la descomposición del monómero-I en la prensa extrusora, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). Se colocó una muestra conocida en la cazuela y la muestra se calentó a una velocidad conocida de 10 °C/min y se registró la pérdida de peso que se produjo. Este experimento se realizó tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de aire. Las exploraciones resultantes se muestran en la figura 10.

25 Queda claro que el material de monómero-I experimentaría algo de descomposición térmica en las condiciones de prensa extrusora que se usan normalmente para la fabricación de preformas de PET. Con el fin de entender esto adicionalmente, se colocó una muestra de peso conocido de monómero-I en la cazuela de muestra y se calentó la muestra rápidamente (se usó una velocidad de calentamiento de 40 °C/min) hasta 280 °C. La temperatura de muestra se mantuvo a 280 °C durante un periodo de 300 segundos (para simular el tiempo de permanencia típico en la prensa extrusora) y se registró la exploración de TGA resultante. La exploración se reproduce en la figura 11.

30 Los resultados obtenidos del analizador termogravimétrico mostrados en los ejemplos anteriores, parecen sugerir que el tiempo de permanencia influiría negativamente en el rendimiento de eliminación de oxígeno debido a que el monómero-I experimenta en parte descomposición térmica. Esto está bastante correlacionado con el rendimiento de eliminación observado con las plataformas de inyección Husky y Arburg.

35 **Ejemplo 5**

Se realizó un diseño de ensayo de experimento (DOE) en una máquina de inyección de producción para evaluar el efecto del contenido en monómero-1 y las condiciones de procedimiento sobre el rendimiento de la botella, particularmente la eliminación de oxígeno. Un experimento factorial de 9 pases se realizó con 4 factores, contenido en monómero-1, contenido en cobalto, temperatura de prensa extrusora y tiempo de ciclo. Trabajo previo había mostrado que el material es sensible a la temperatura de la prensa extrusora y el tiempo de permanencia y el DOE se planificó para estudiar el efecto de los parámetros de procesamiento así como cualquier efecto de interacción entre los diferentes factores.

45 **Planificación de prueba - experimento N° 1**

Se prepararon preformas en una máquina de PET Husky XL 300 equipada con un molde de preformas de 38 g de 48 cavidades. El material de monómero-1 se combinó previamente con cobalto NDA en diluciones deseadas y se alimentó usando un alimentador de polvo adecuado (alimentador K-tron). La matriz de DOE se muestra en la tabla a continuación. Las respuestas medidas fueron velocidad de transmisión de oxígeno (Illiop), % de oxígeno restante (oxi-sense), IV, y características de cristalización (onset).

			Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Std	Pase	Bloque	A: Diamida	B: Contenido en cobalto	C: Temperatura	D: Tiempo de ciclo
			%	ppm	°C	s
7	1	Bloque 1	1,5	150	285	27
6	2	Bloque 1	3	50	285	27
1	3	Bloque 1	1,5	50	265	27
81	4	Bloque 1	3	150	285	37
2	5	Bloque 1	3	50	265	37
3	6	Bloque 1	1,5	150	265	37
5	7	Bloque 1	1,5	50	285	37
9	8	Bloque 1	2,25	100	275	32
4	9	Bloque 1	3	150	265	27

5 Los resultado se analizaron usando un programa estadístico (Stat-Ease). La figura 12 muestra % de oxígeno restante después del día 1 usando oxi-sense (velocidad de eliminación). El análisis muestra que aumentar el contenido en diamida da como resultado menos oxígeno restante en el vial (más eliminación). De manera interesante, aumentar el contenido en cobalto da como resultado un ligero aumento en el oxígeno restante en el vial (figura 13). Esto podría indicar presencia de un nivel de cobalto óptimo entre 50 y 150 ppm para la mejor eliminación.

10 Las figuras 14 y 15 a continuación muestran el efecto del contenido en diamida y las temperaturas de la prensa extrusora sobre la cantidad de oxígeno restante en el vial después de 7 días (capacidad de eliminación). Aumentar el contenido en diamida da como resultado una mayor capacidad de eliminación. De manera interesante, mayores temperaturas de la prensa extrusora muestran una ligera reducción en el % de oxígeno restante en el vial. Esto podría deberse posiblemente a que parte del material de diamida haya reaccionado ya en la prensa extrusora y que da como resultado menos material disponible para la eliminación después de la fabricación de la botella.

15 También se montaron botellas en Illiop para obtener mediciones de velocidad de transmisión de oxígeno real (ml/pkg/día) y se introdujeron en el software de DOE para su análisis. Se produjeron efectos de interacción entre el contenido en diamida, las temperaturas de la prensa extrusora y el tiempo de ciclo de inyección. En las figuras 16 y 17 se muestran representaciones gráficas del efecto de interacción.

20 Puede observarse que tanto aumentar la temperatura de la prensa extrusora como el ciclo de tiempo (tiempo de permanencia) da como resultado mayor OTR (eliminación menos efectiva). De nuevo esto parece indicar que parte del material ha reaccionado ya en la prensa extrusora y menos se encuentra realmente disponible para la eliminación después de la fabricación de la botella.

25 Con el fin de entender el rendimiento de eliminación de oxígeno a lo largo de un largo tiempo, se montaron botellas del pase N° 8 (2,25%) y pase N° 9 (3,0%) en el Illiop a intervalos de tiempo regulares y se monitorizó el rendimiento de eliminación de oxígeno (figura 18).

Planificación de prueba: Experimento N° 2

30 Con el fin de entender el efecto del tipo de PET (PET-1 es PET tipo 1, PET-2 es PET tipo 2, y PET-3 es PET tipo 3) sobre la eliminación, se fabricaron botellas con las siguientes formulaciones:

PET-1 + 2,5% de monómero-1 + 75 ppm de Co a 270 °C de temperatura de prensa extrusora

35 PET-1 + 2,5% de monómero-1 + 75 ppm de Co a 290 °C de temperatura de prensa extrusora

PET-2 + 2,5% de monómero-1 + 75 ppm de Co a 280 °C de temperatura de prensa extrusora

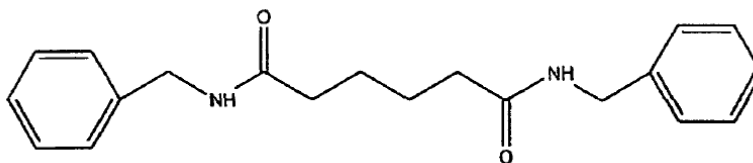
40 PET-3 + 2,5% de monómero-1 + 75 ppm de Co a 280 °C de temperatura de prensa extrusora

PET-1: copolímero de alto CHDM con UVI / pocos aditivos de recalentamiento

PET-2: copolímero modificado con IPA sin UVI / aditivos de recalentamiento

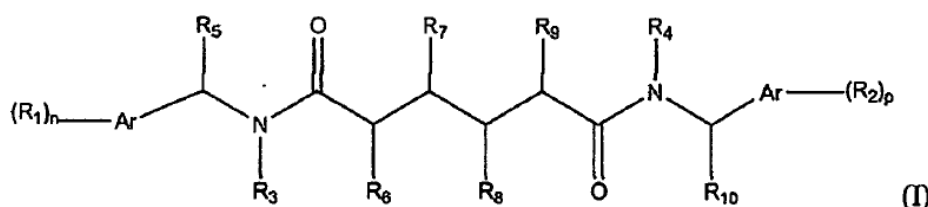
45 Se cortaron muestras de la pared lateral de la botella y se sellaron en viales de 20 ml y se sometió a prueba el rendimiento de eliminación usando oxi-sense (figura 19). Queda claro que es la selección apropiada de PET importante para conseguir el rendimiento de eliminación óptimo. PET-1 parece ser el PET preferido de elección para un rendimiento optimizado para una formulación dada.

50



8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el al menos un metal de transición es cobalto.
- 5 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, donde el al menos un metal de transición comprende además zinc.
10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster es poli(tereftalato de etileno).
- 10 11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente orgánico oxidable está presente en una cantidad del 1 al 10 por ciento en peso basándose en el peso de la composición.
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente orgánico oxidable está presente en una cantidad del 1 al 5 por ciento en peso basándose en el peso de la composición.
- 15 13. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente orgánico oxidable está presente en una cantidad del 1 al 3 por ciento en peso basándose en el peso de la composición.
- 20 14. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración de metal de transición es de 30 a 150 ppm.
15. Una pared de un envase que comprende al menos una capa, comprendiendo la capa una composición, comprendiendo la composición:
- 25 (a) al menos un polímero de base que comprende un polímero de poliéster;
- (b) al menos un componente orgánico oxidable no polimérico presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

30 E es



- 35 L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_1-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I);
- x es 0, 1 o 2;
- Ar es arilo o heteroarilo;
- R₁ y R₂ son cada uno independientemente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₆, ariloxilo C₆-C₂₀, hidroxilo, alqueno C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, -C(=O)H, L, o dos R₁ o dos R₂ grupos pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O;
- 40 R₃ y R₄ son cada uno H;
- R₅ a R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁-C₃;
- R₁₈ es alquilo C₂-C₆;
- R₁₉ y R₂₀ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;
- 45 R₂₁ y R₂₄ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆;
- R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;
- n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;
- s y z son, independientemente 1, 2 o 3;
- 50 t y u son, independientemente 1 o 2; y

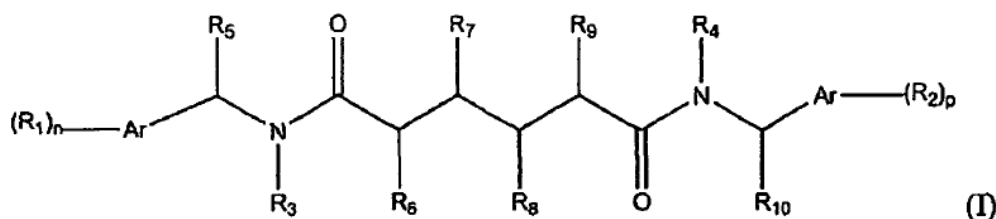
(c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm.

16. Un procedimiento para fabricar un artículo que comprende:

(a) formar una masa fundida combinando los siguientes ingredientes en una zona de procesamiento de masa fundida:

- al menos un polímero de base que comprende un polímero de poliéster,
- al menos un componente orgánico oxidable no polimérico presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la masa fundida y comprendiendo el componente al menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es



L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_2-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_1-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I);

x es 0, 1 o 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

R₁, R₂ son cada uno independientemente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₆, ariloxilo C₆-C₂₀, hidroxilo, alqueno C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, -C(=O)H, L, o dos R₁ o dos R₂ grupos pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O; R₃ y R₄ son cada uno H;

R₅ a R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁-C₃;

R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

R₁₉ y R₂₀ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆;

R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;

s y z son, independientemente 1, 2 o 3;

t y u son, independientemente 1 o 2; y

-- al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el metal en la masa fundida en una cantidad de 10 a 400 ppm;

(b) formar un artículo a partir de la masa fundida.

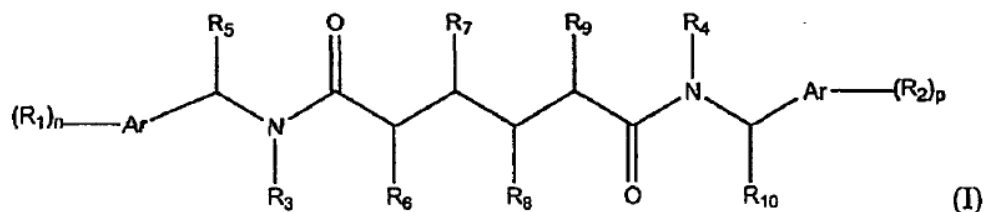
17. Un método para envasar un material sensible al oxígeno que comprende:

(a) preparar un envase que tiene una pared que comprende al menos una capa, comprendiendo al menos una de las capas una composición, comprendiendo la composición

-- al menos un polímero de base que comprende un polímero de poliéster;

- al menos un componente orgánico oxidable no polimérico presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la composición y comprendiendo el componente al menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es



L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I);

x es 0, 1 o 2;

5 Ar es arilo o heteroarilo;

R₁ y R₂ son cada uno independientemente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₆, ariloxilo C₆-C₂₀, hidroxilo, alquenilo C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, $-C(=O)H$, L, o dos R₁ o dos R₂ grupos pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$; R₃ y R₄, son cada uno H;

R₅ a R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁-C₃;

10 R₁ y R₁₃ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₂₀, alcoxilo C₁-C₆, o L;

R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

R₁₉ y R₂₀ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆;

R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

15 n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;

s y z son, independientemente 1, 2 o 3;

t y u son, independientemente 1 o 2; y

20 -- al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;

(b) introducir el material sensible al oxígeno en el envase; y

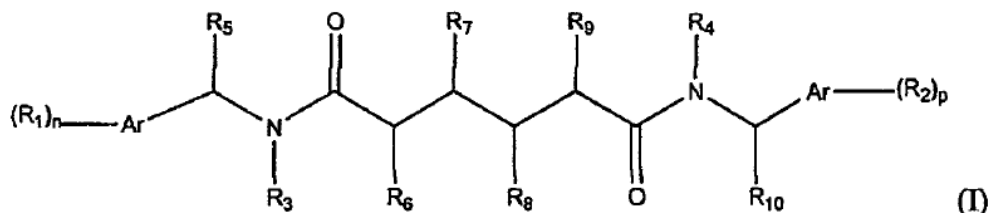
(c) cerrar el envase.

25 18. Un método para producir un material de envasado que tiene una pared con propiedades de barrera de oxígeno que comprende:

(a) proporcionar una mezcla de polímero que comprende al menos un polímero de base que comprende un polímero de poliéster y al menos un componente orgánico oxidable no polimérico presente en una cantidad del 0,10 al 10 por ciento en peso de la mezcla de polímero y comprendiendo el componente al menos un compuesto de la fórmula E-(LE)_x donde:

30

E es



35 L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I);

x es 0, 1 o 2;

40 Ar es arilo o heteroarilo;

R₁ y R₂ son cada uno independientemente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₆, ariloxilo C₆-C₂₀, hidroxilo, alquenilo C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, hidratos de carbono, $-C(=O)H$, L, o dos R₁ o dos R₂ grupos pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$; R₃ y R₄, son cada uno H;

R₅ a R₁₀ son cada uno, independientemente, H o alquilo C₁-C₃;

R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

45 R₁₉ y R₂₀ son cada uno, independientemente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆;

R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son cada uno, independientemente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

n y p son independientemente 0 o un número entero desde 1 hasta 5;

s y z son, independientemente 1, 2 o 3;

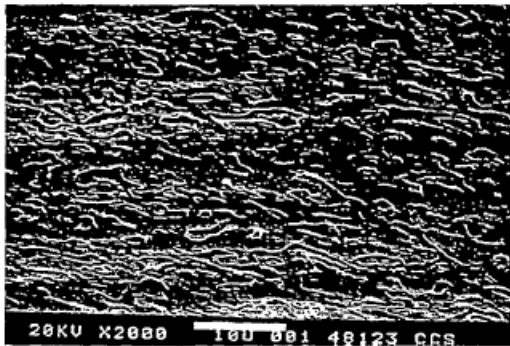
50 t y u son, independientemente 1 o 2;

donde la mezcla de polímero comprende al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el metal en la mezcla de polímero en una cantidad de 10 a 400 ppm;

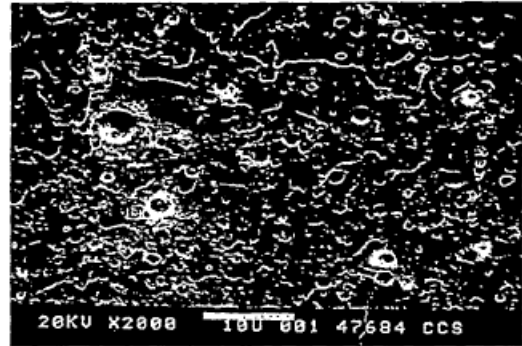
(b) formar la mezcla de polímero de la etapa (a) dando una pared; y

55 (c) formar un recipiente que comprende la pared.

Figura 1



Monómero al 3%



Nailon al 3%

Figura 2

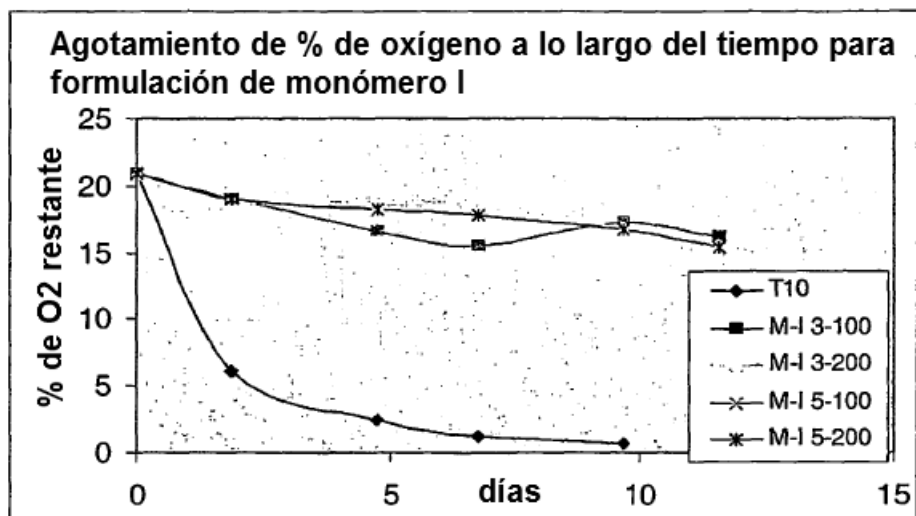


Figura 3

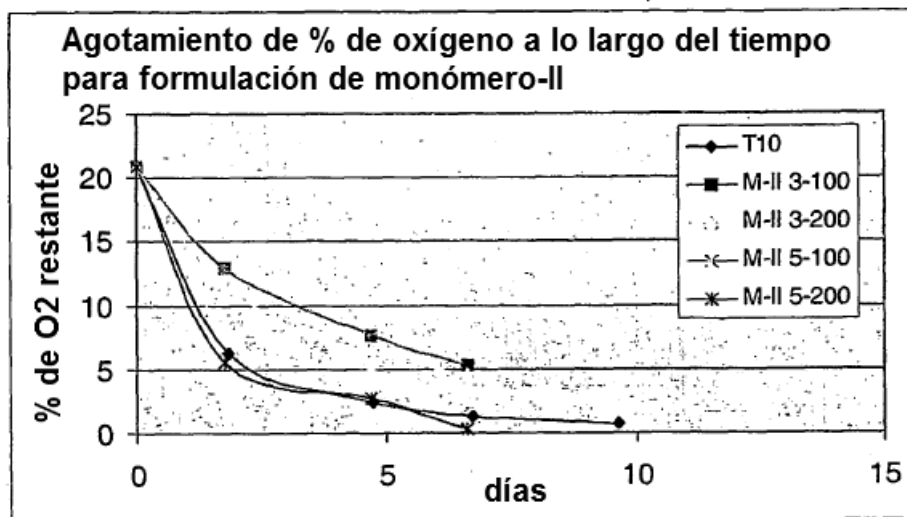


Figura 4

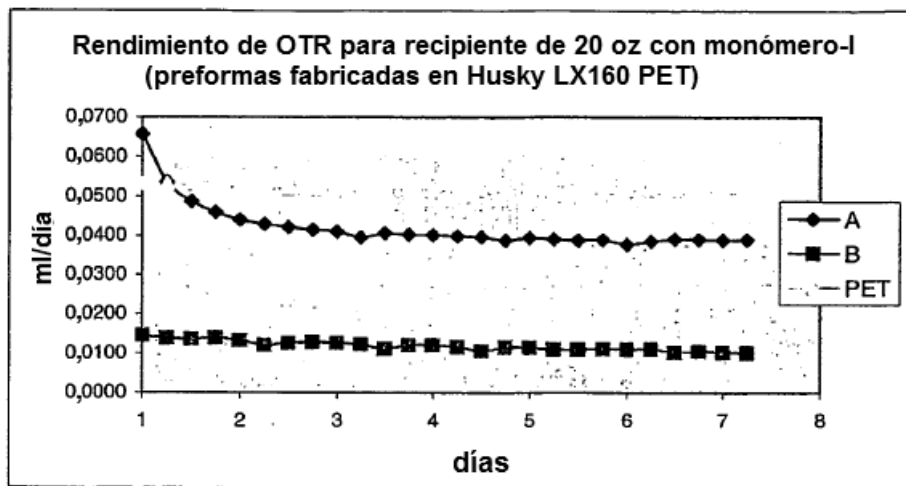


Figura 5

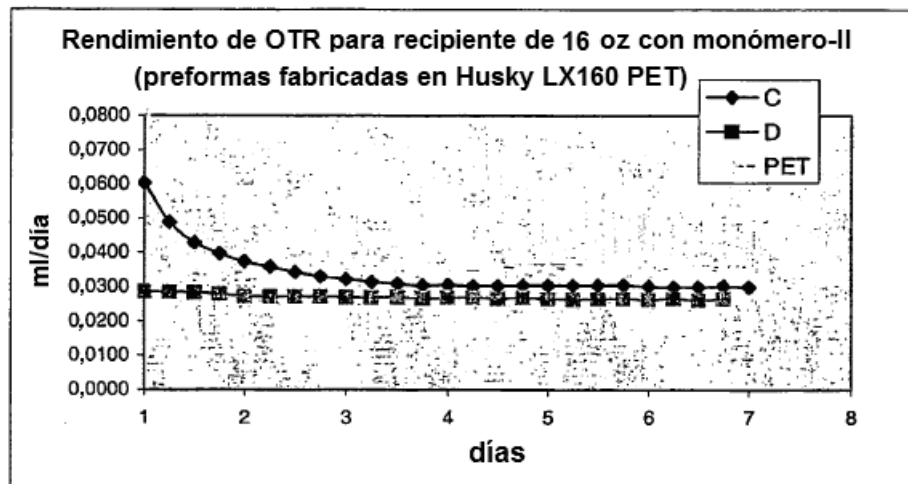


Figura 6

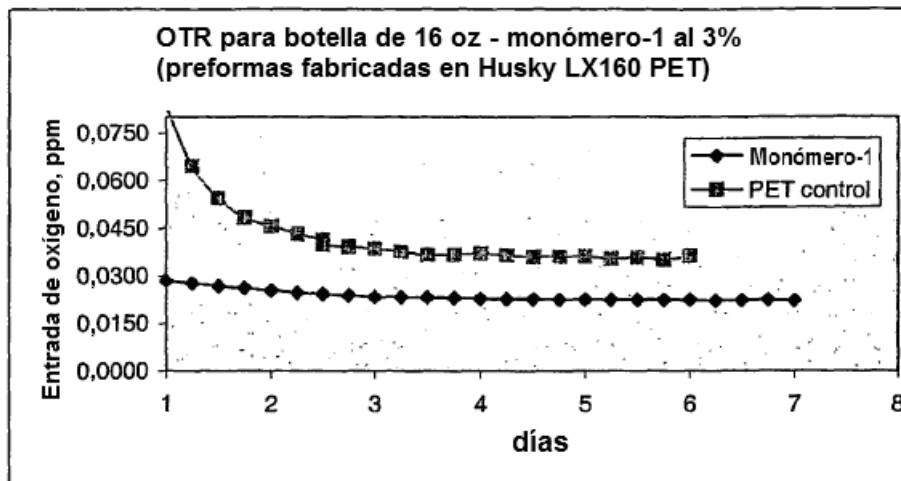


Figura 7

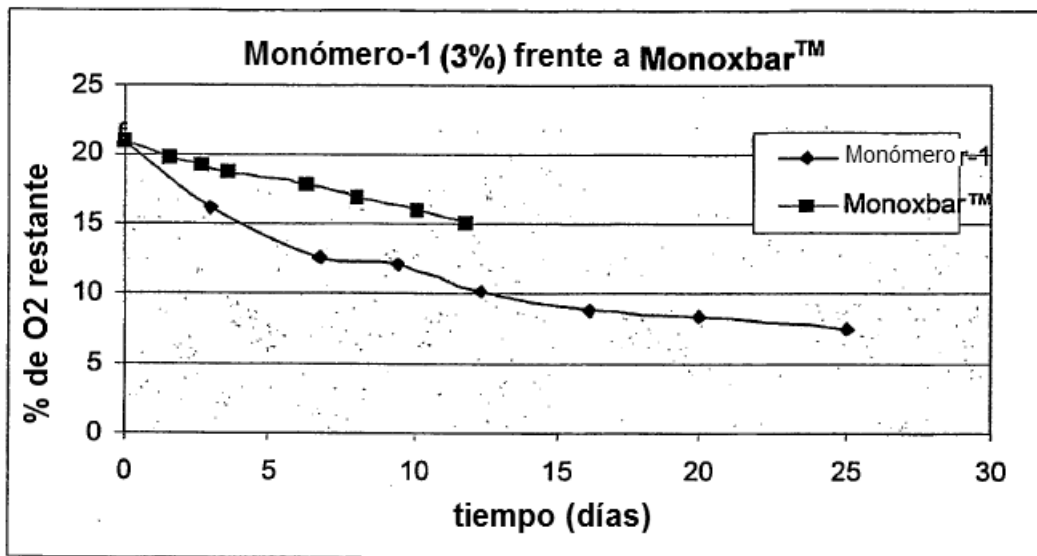


Figura 8

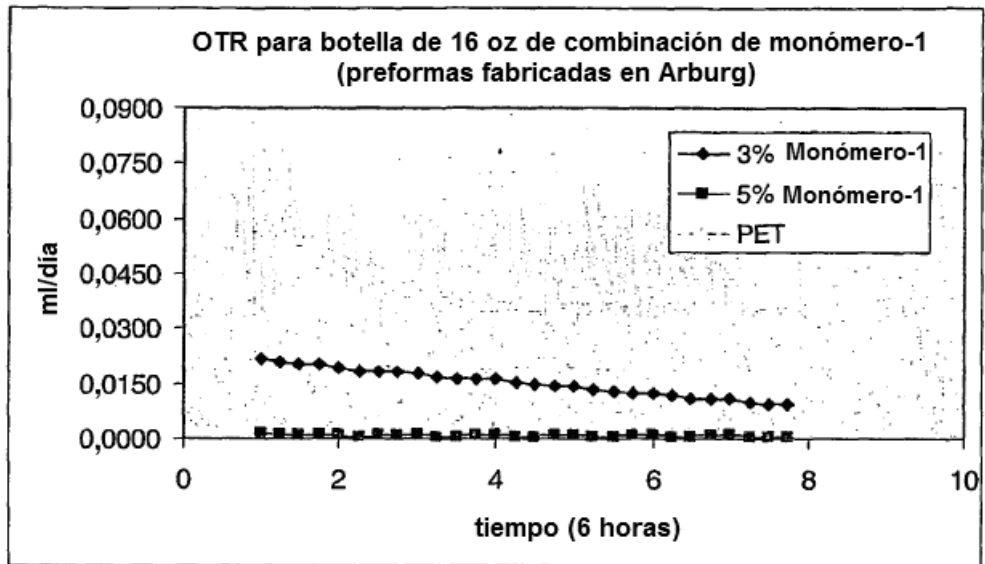


Figura 9

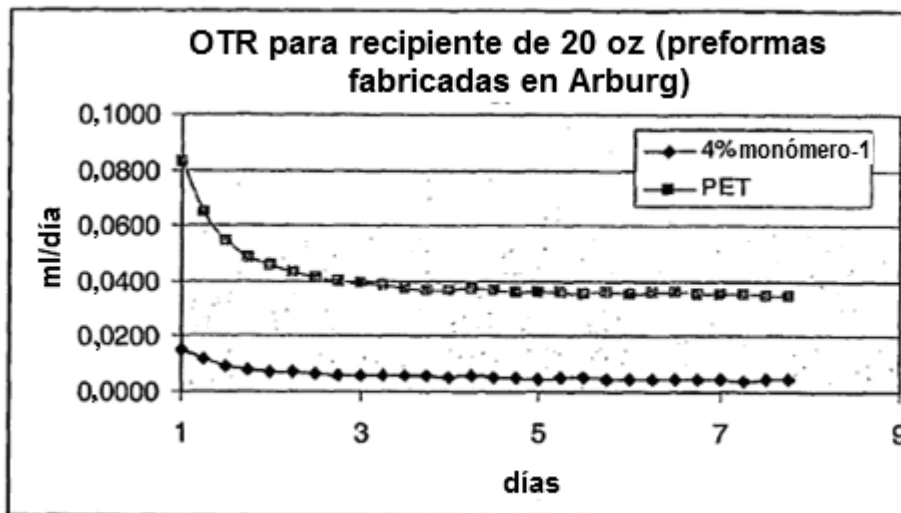


Figura 10

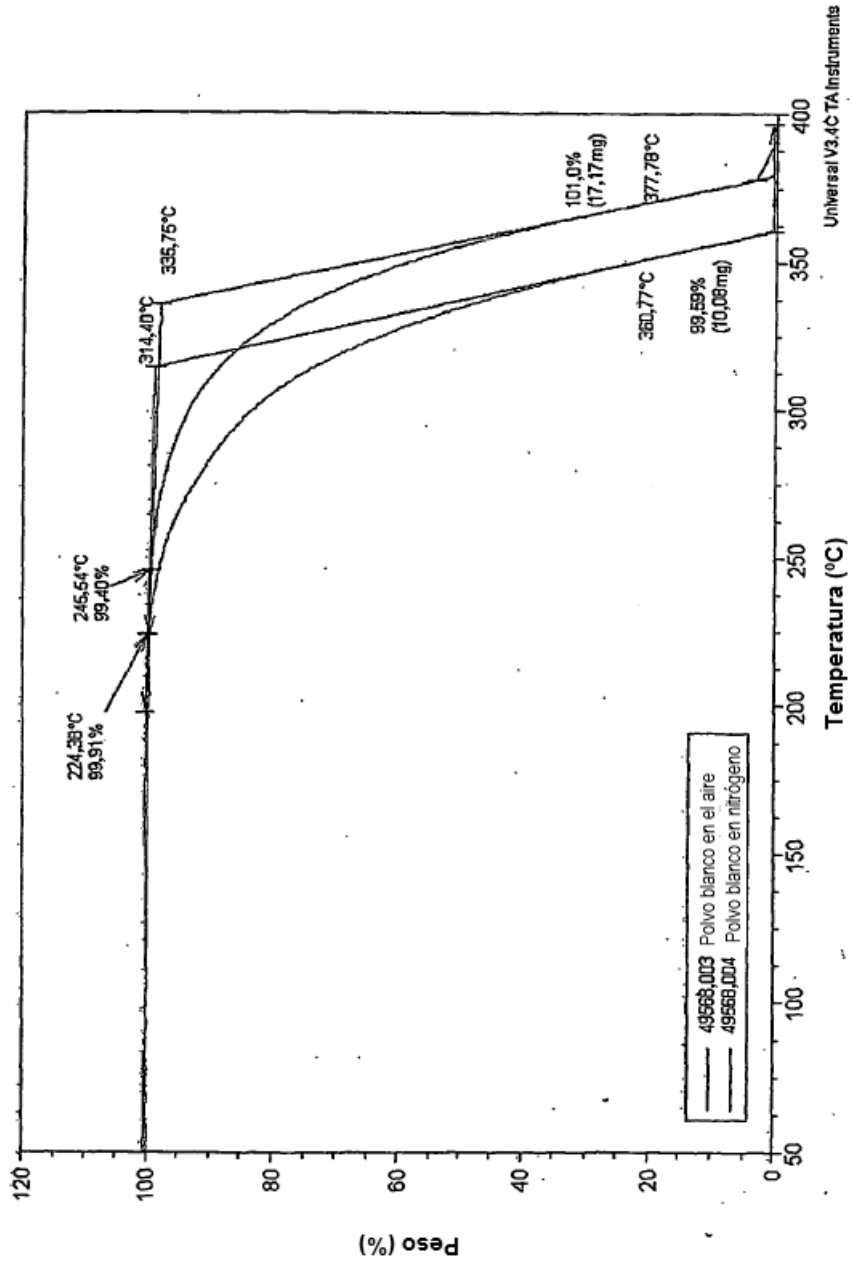


Figura 11

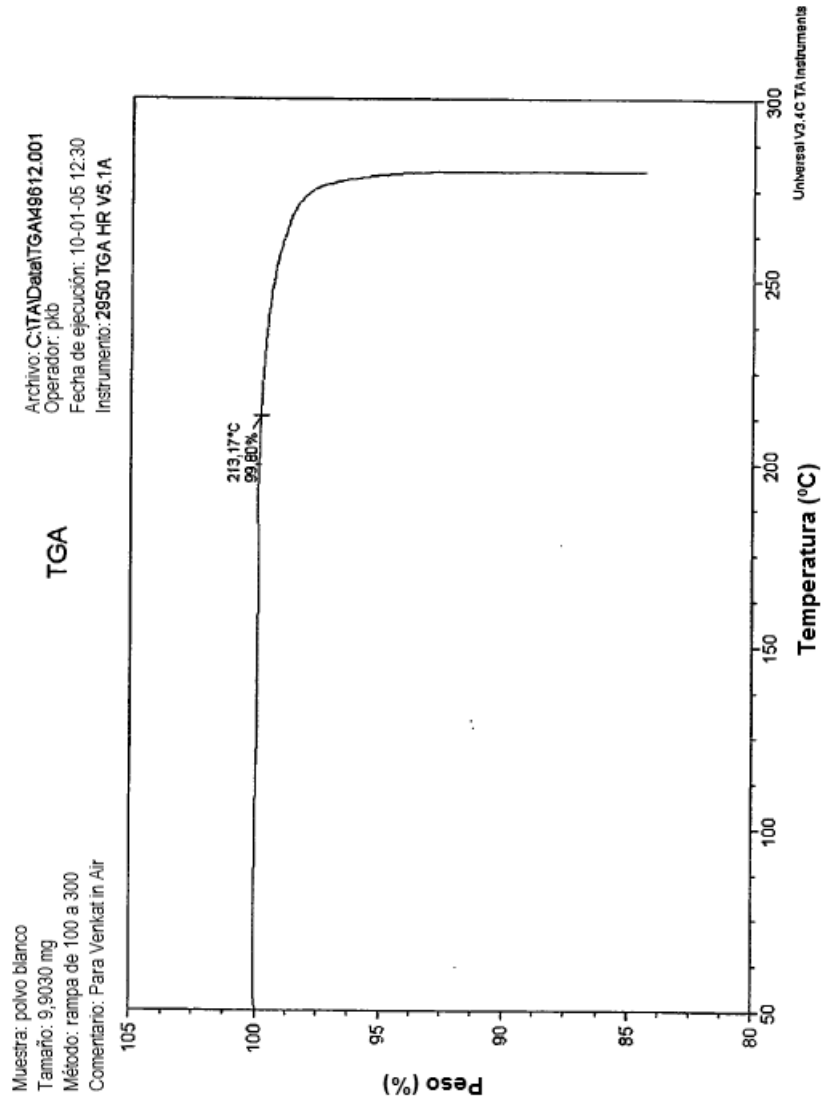


Figura 12

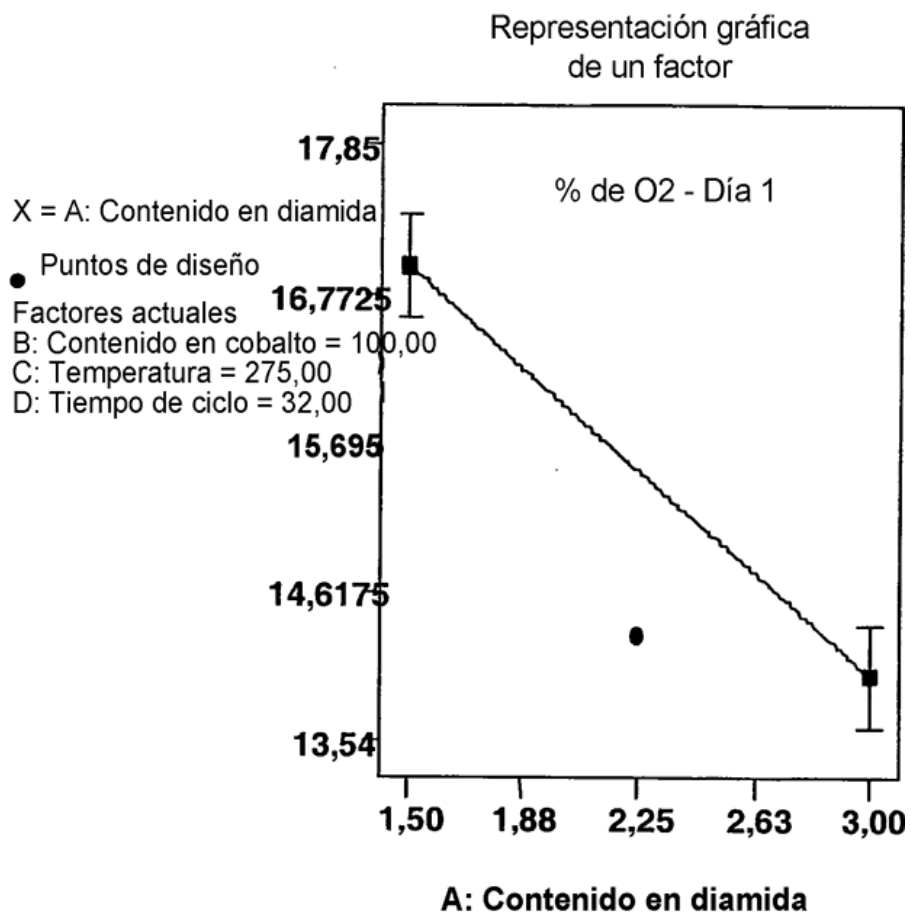


Figura 13

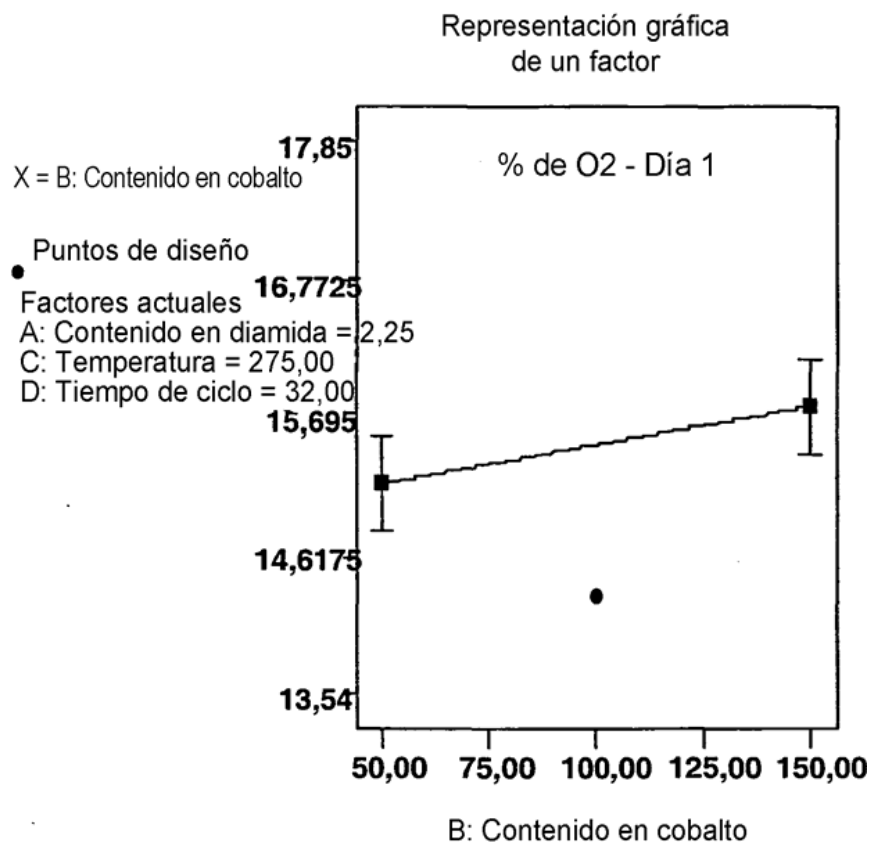


Figura 14

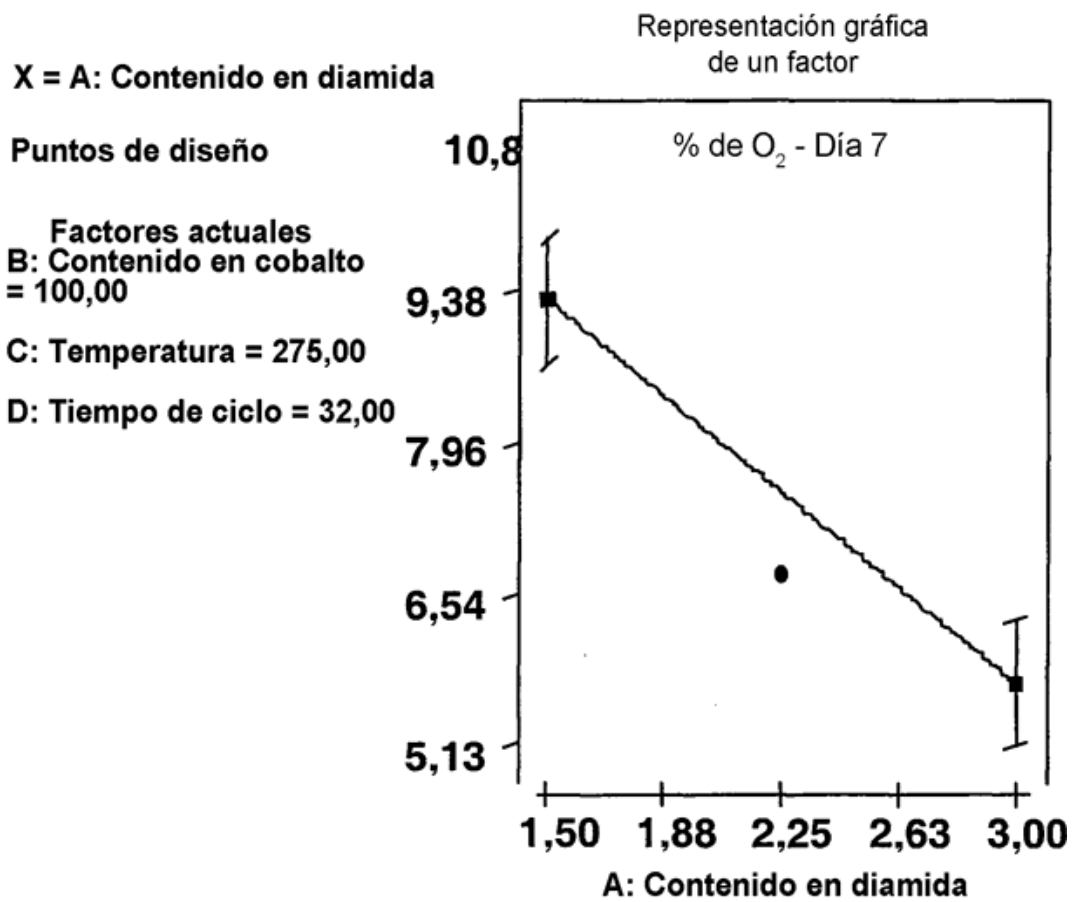


Figura 15

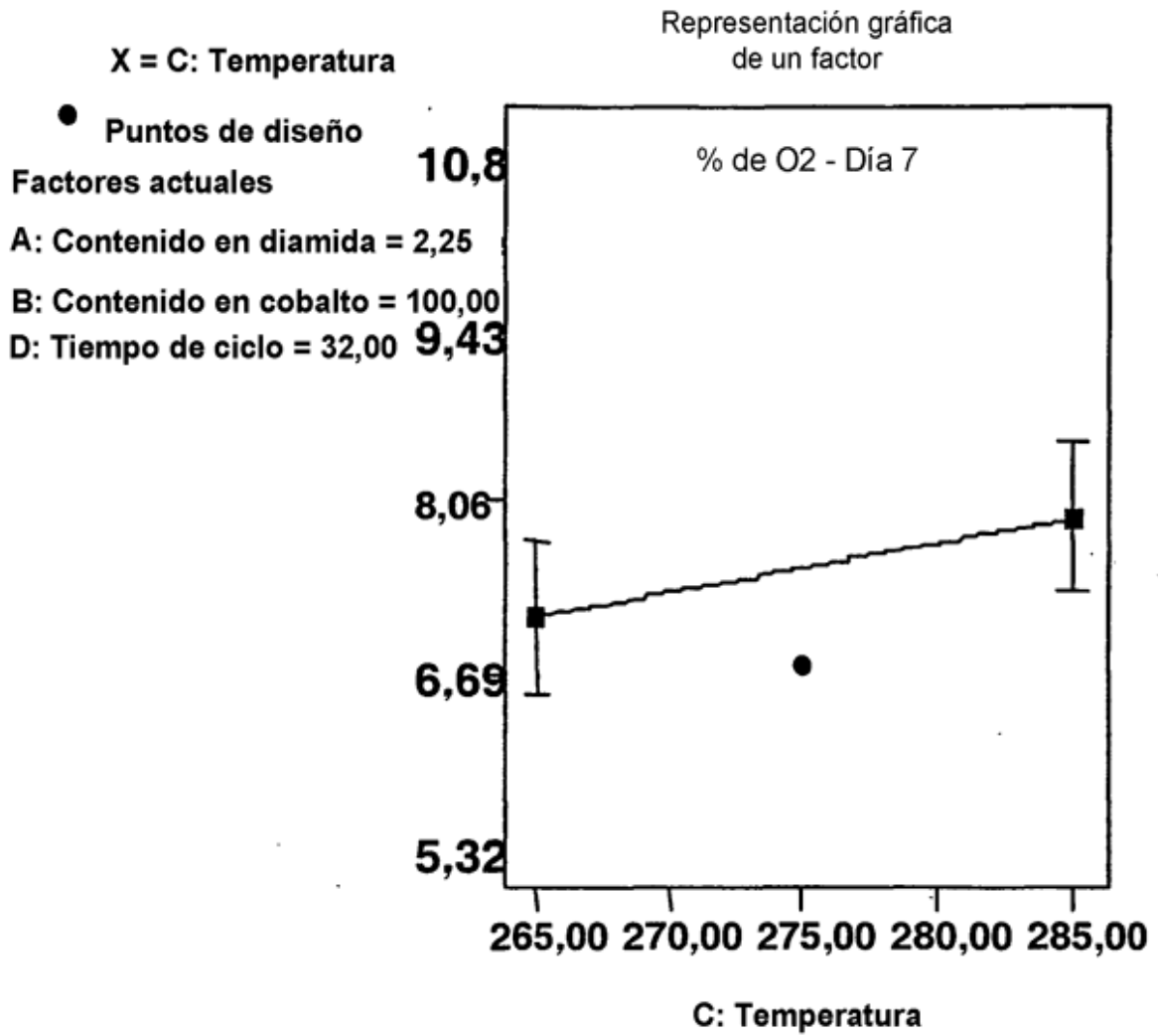


Figura 16

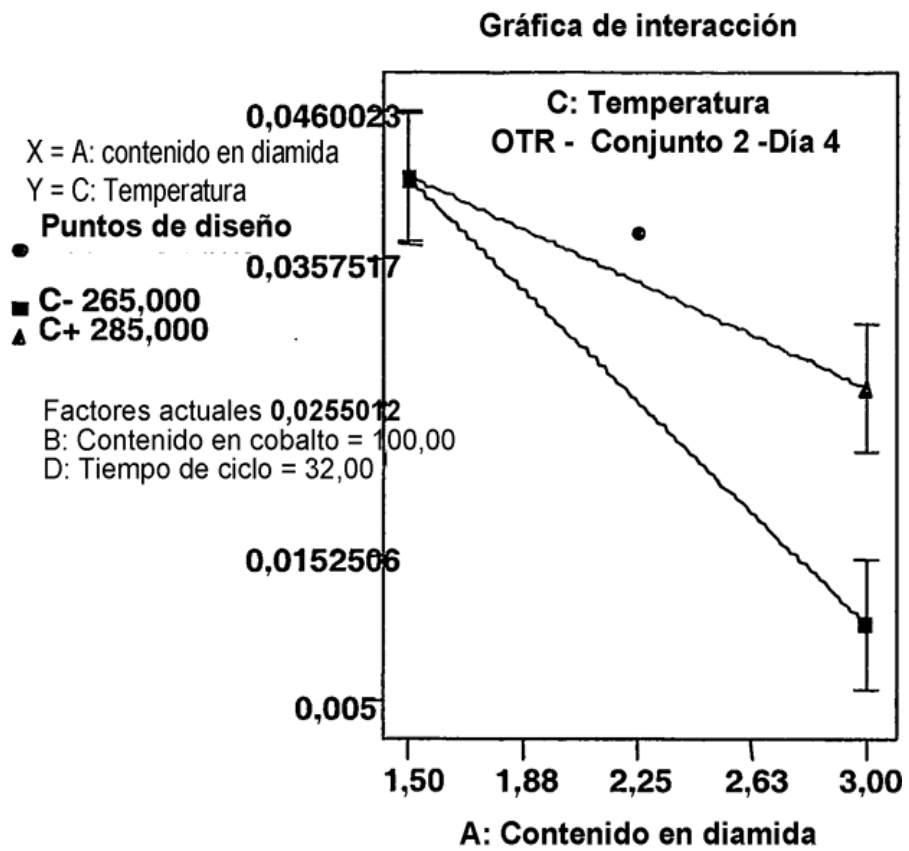


Figura 17

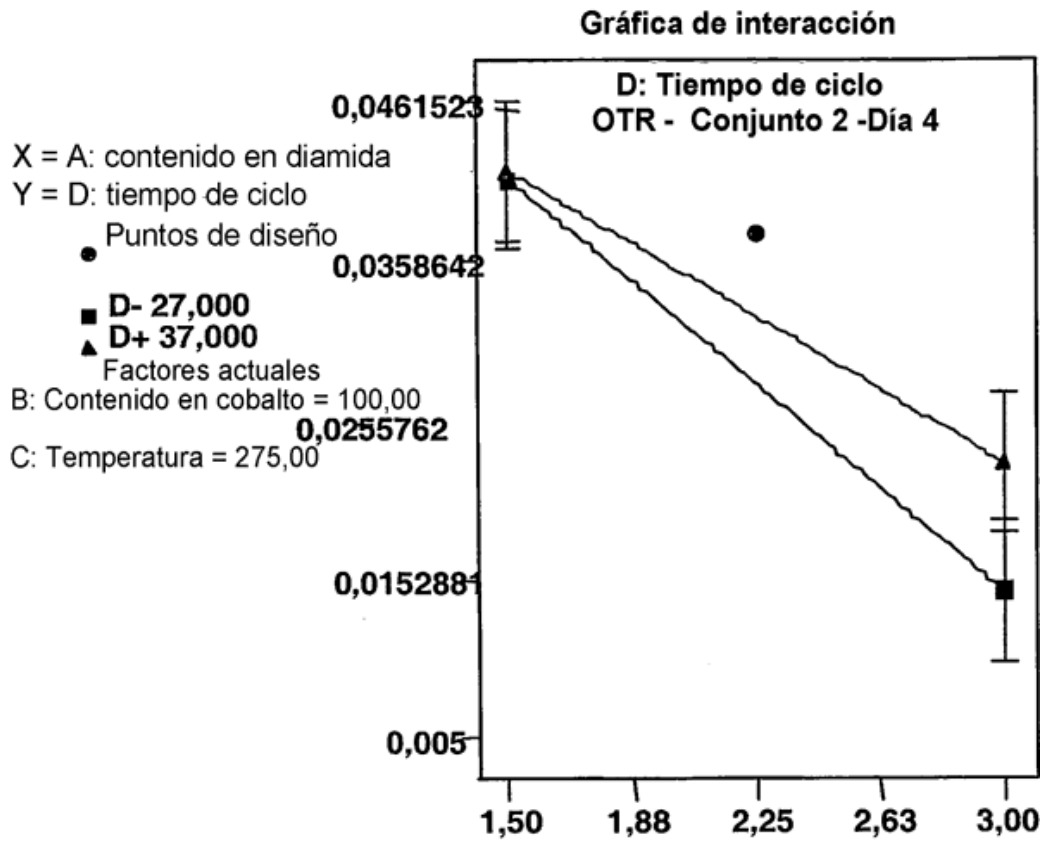


Figura 18

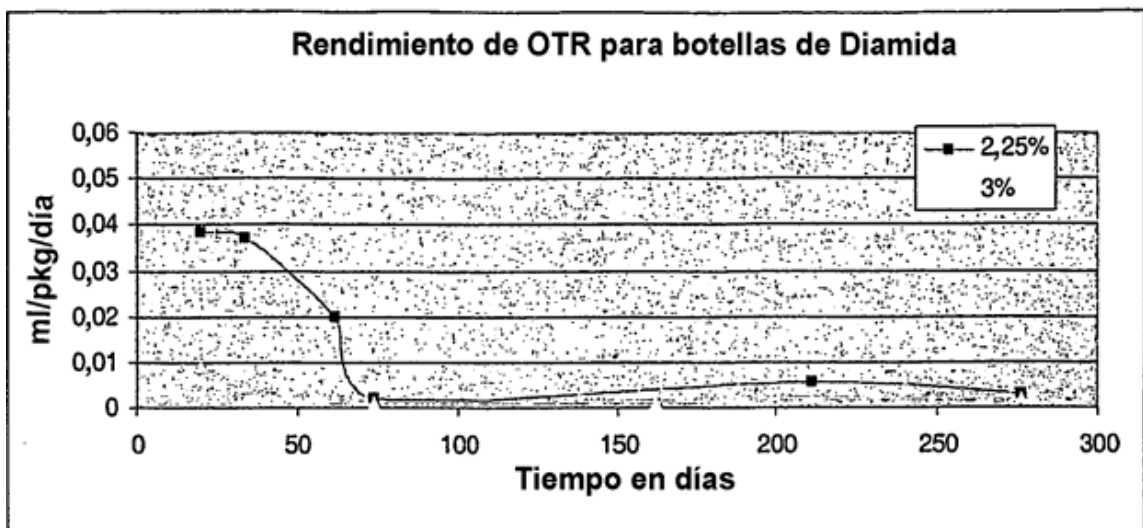


Figura 19

