

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 335**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/3417 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)
C07D 209/44 (2006.01)
B65D 1/02 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2008 E 08795847 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2152794**

54 Título: **Moléculas captadoras de oxígeno, artículos que las contienen y sus métodos de uso**

30 Prioridad:

10.05.2007 US 928553 P

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

22.04.2014

73 Titular/es:

**CONSTAR INTERNATIONAL LLC (100.0%)
1100 Northbrook Drive, 2nd Floor
Trevose PA 19153 , US**

72 Inventor/es:

**DESHPANDE, GIRISH, NILKANTH;
WEIPERT, PAUL, DAVID y
ENSLEY, MICHAEL, W.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 456 335 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).

DESCRIPCIÓN

Moléculas captadoras de oxígeno, artículos que las contienen y sus métodos de uso

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/928.553, presentada el 10 de mayo de 2007, la totalidad de la cual se incorpora en la presente memoria por referencia.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a compuestos útiles para la captura de oxígeno. Esta invención se refiere a composiciones sustancialmente transparentes que comprenden un polímero base, un componente orgánico oxidable y un metal de transición. La invención también se dirige a usos de dichas composiciones en la construcción de envases para materiales sensibles al oxígeno.

Antecedentes de la invención

15 En la técnica se conoce la inclusión de un captador de oxígeno en la estructura del envasado para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Se cree que dichos captadores reaccionan con oxígeno que está atrapado en el envase o que se infiltra desde el exterior del envase, prolongando así la vida del contenido de los envases. Estos envases incluyen películas, botellas, recipientes y similares. Los alimentos, bebidas (tales como cerveza y zumos de frutas), cosméticos, medicinas, y similares, son particularmente sensibles a la exposición al oxígeno y requieren propiedades de barrera alta frente al oxígeno para conservar la frescura del contenido de los envases y evitar cambios en el sabor, textura y color.

20 El uso de determinadas poliamidas en combinación con un metal de transición se sabe que es útil como material captador de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6 que contiene restos de meta-xileno en la cadena de polímero. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 5.639.815; 5.049.624; y 5.021.515.

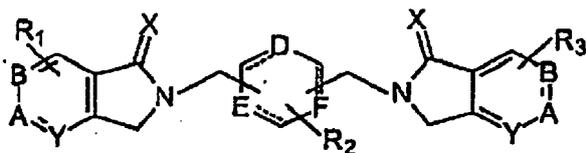
Otros captadores de oxígeno incluyen sulfito potásico (patente de EE.UU. nº 4.536.409), hidrocarburos insaturados (patente de EE.UU. nº 5.211.875), y derivados de ácido ascórbico (patente de EE.UU. nº 5.075.362).

25 En las capas de barrera de las paredes de envases que están hechos de mezclas de materiales captadores de oxígeno con resinas poliméricas base tales como PET, puede haber turbidez debido a factores tales como la inmiscibilidad de los materiales captadores con las resinas poliméricas base y la incapacidad para crear mediante mezclamiento mecánico dominios de fase dispersa que sean tan pequeños que no interfieran con el paso de la luz a través de los mismos; y la influencia adversa del material captador en el comportamiento de cristalización de la resina de PET base. Un procedimiento para minimizar dicha turbidez es la selección cuidadosa de la resina base para mejorar la dispersabilidad del material captador y, por lo tanto, reducir, pero no eliminar sustancialmente, la turbidez; y minimizar el efecto adverso en la cristalización. Este procedimiento puede restringir estrechamente de forma indeseable la elección de la resina polimérica base. Otro procedimiento es usar composiciones que sirvan como compatibilizadores para reducir la turbidez. Estos procedimientos añaden coste a la capa y el compatibilizador añade un material adicional del que debe evaluarse su idoneidad para el contacto con alimentos. Por lo tanto, son necesarios en la técnica materiales mejores que proporcionen una alta capacidad de captura del oxígeno y sean sustancialmente transparentes.

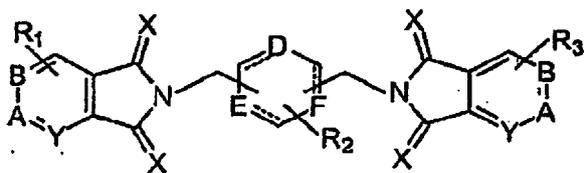
Resumen de la invención

La presente invención se dirige a composiciones que comprenden:

- (a) un polímero base;
- 40 (b) al menos un compuesto de fórmula I o II



I



II

en donde X se selecciona del grupo que consiste en O, S y NH; Y, A y B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en N y CH; D, E y F se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH, N, O y S; el símbolo ---- cuando se usa en conjunto con una línea de enlace representa un enlace sencillo o doble; y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, grupos atractores de electrones y grupos donadores de electrones y un metal de transición; y (c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm; en donde dicho compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de dicha composición. También se describen métodos de preparación, así como métodos de implementación, de las composiciones de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el porcentaje de oxígeno en un vial que contiene MXBP, una realización preferida de la presente invención, a lo largo de 18 días.

La figura 2 muestra que las placas basadas en PET hechas con MXBP, realizaciones preferidas de la presente invención, capturan aproximadamente 14% de oxígeno en un entorno cerrado después de 25 días.

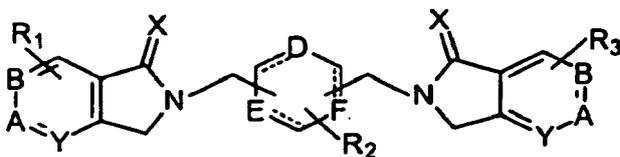
La figura 3 son datos de captura de oxígeno para el compuesto 306, una realización preferida de la presente invención, ■ = QC (muestra de referencia que comprende 1,5% de MXD6, 2% de mezcla madre de cobalto (neodecanoato de cobalto en PET); ▲ = 2% de compuesto 306 + 2% de mezcla madre de cobalto + Vitiva; ◆ = aire.

La figura 4 son datos de captura de oxígeno para el compuesto 310, una realización preferida de la presente invención, ■ = QC (muestra de referencia que comprende 1,5% de MXD6, 2% de mezcla madre de cobalto (neodecanoato de cobalto en PET); ▲ = 2,5% de compuesto 310 + 2% de mezcla madre de cobalto + Vitiva; ◆ = aire.

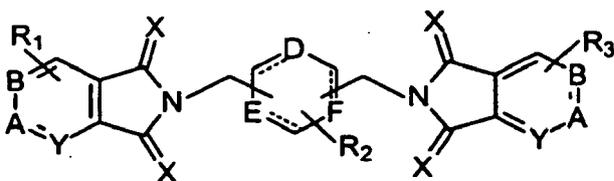
La figura 5 son datos de captura de oxígeno para el compuesto 307, una realización preferida de la presente invención, ■ = QC (muestra de referencia que comprende 1,5% de MXD6, 2% de mezcla madre de cobalto (neodecanoato de cobalto en PET); ▲ = 4% de compuesto 307 + 2% de mezcla madre de cobalto + Vitiva; ◆ = aire.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

En algunas realizaciones, la invención se refiere a compuestos de fórmula I y II:



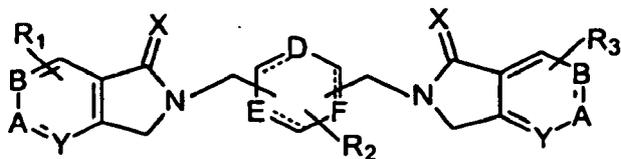
I



II

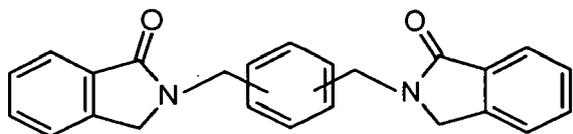
en donde X se selecciona del grupo que consiste en O, S y NH; Y, A y B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en N y CH; D, E y F se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH, N, O y S; el símbolo ---- representa un enlace sencillo o doble; y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, grupos atractores de electrones y grupos donadores de electrones.

En algunos aspectos, la invención se refiere a compuestos que tienen la fórmula:

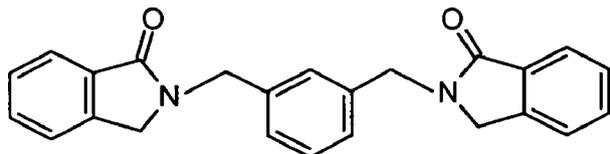


5 en donde X es O, S o NH; Y, A y B son independientemente N o CH; D, E y F son independientemente CH, N, O o S; el símbolo ---- con la línea negra representa un enlace sencillo o doble; y R₁, R₂ y R₃ son independientemente H, grupos atractores de electrones y grupos donadores de electrones.

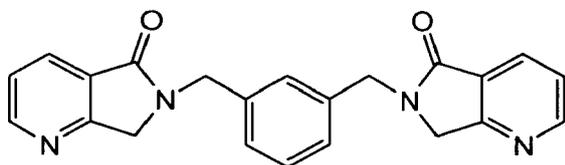
En algunas composiciones X es O; Y, A y B son todos CH; D, E y F son todos CH; ---- es un doble enlace; y R₁, R₂ y R₃ son todos hidrógeno. Algunas composiciones tienen la fórmula



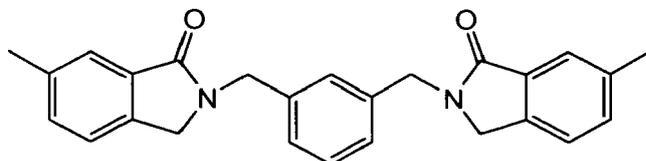
Otras composiciones tienen la fórmula



10 En otras realizaciones preferidas, X es O; Y es N, A y B son CH; D, E y F son todos CH; ---- es un doble enlace; y R₁, R₂ y R₃ son todos hidrógeno. Algunas composiciones de la presente invención tienen la fórmula

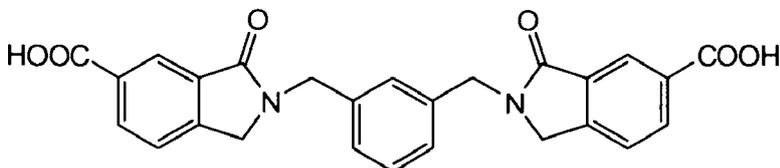


15 En otras realizaciones más R₁ y R₃ son grupos donadores de electrones. Los grupos donadores de electrones, conocidos también como grupos liberadores de electrones, son conocidos en la técnica. Los grupos donadores de electrones preferidos incluyen grupos alquilo de cadena ramificada y lineal, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y terc-butilo. Algunas composiciones preferidas de la presente invención tienen la fórmula:



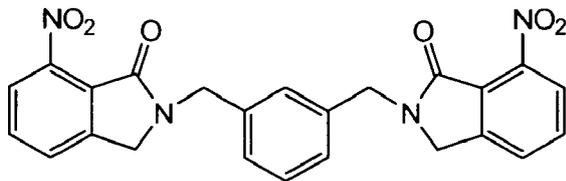
20 Otros grupos donadores de electrones preferidos incluyen alcoxi, por ejemplo, metoxi y etoxi. Otros grupos donadores de electrones preferidos más incluyen aminas, por ejemplo, -NH₂ y N(alquilo inferior)₂.

En otras realizaciones más, R₁ y R₃ son grupos atractores de electrones. Los grupos atractores de electrones son conocidos en la técnica. Los grupos atractores de electrones preferidos incluyen nitro, ácido carboxílico, ésteres, por ejemplo ésteres de alquilo inferior y ciano. Algunas composiciones preferidas de la presente invención tienen la fórmula:

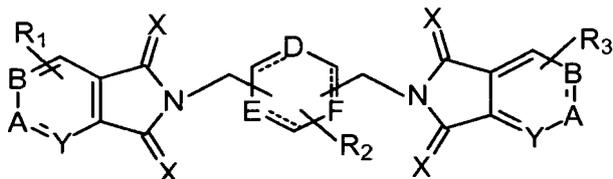


25

Otras composiciones preferidas de la presente invención tienen la fórmula:

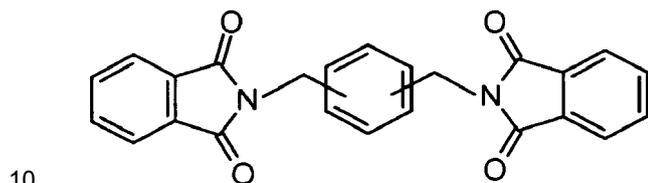


Otras composiciones más de la presente invención tienen la fórmula:

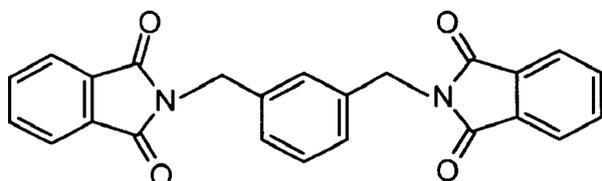


- 5 en donde X es O, S o NH; Y, A y B son independientemente N o CH; D, E y F son independientemente CH, N, O o S; el símbolo ---- con la línea negra representa un enlace sencillo o doble; y R₁, R₂ y R₃ son independientemente H, grupos atractores de electrones o grupos donadores de electrones. En algunas de estas composiciones, X es O; Y, A y B son todos CH; D, E y F son todos CH; ---- es un doble enlace; y R₁, R₂ y R₃ son todos hidrógeno.

Otras composiciones de la invención tienen la fórmula:



o



- 15 En algunos aspectos, la invención se refiere a material orgánico normalmente susceptible de degradación gradual en presencia de oxígeno durante el uso a lo largo de un periodo prolongado, que contiene un antioxidante o una cantidad eficaz de un compuesto descrito en la presente memoria, captador de oxígeno.

Algunos aspectos de la invención se refieren a recipientes que comprenden un polímero formador de película, que tiene al menos una pared que comprende una cantidad eficaz de una composición captadora de oxígeno que comprende un compuesto descrito en la presente memoria.

- 20 Otros aspectos se refieren a composiciones captadoras de oxígeno que reaccionan con oxígeno en presencia de metales de transición y sales de los mismos, que comprenden una cantidad eficaz de un compuesto descrito en la presente memoria. La invención también se refiere a un sistema captador de oxígeno que comprende: (a) una composición captadora de oxígeno que comprende un compuesto de fórmula I o II; (b) una cantidad eficaz de un catalizador de metal de transición; y (b) una barrera funcional permeable al oxígeno.

- 25 La invención también se refiere a composiciones que comprenden (a) un polímero base; (b) al menos un compuesto de fórmula I o fórmula II; y (c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente el material en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm; donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición. Un metal de transición preferido es el cobalto. En algunas realizaciones, el al menos un metal de transición comprende además cinc. En algunas realizaciones, el metal de transición comprende cinc y cobalto.

- 30 En algunas composiciones, el polímero base comprende un polímero de poliéster. Un polímero de poliéster preferido es el poli(tereftalato de etileno).

El o los compuestos descritos en la presente memoria, están presentes en una cantidad de aproximadamente 1 a

aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, en algunas realizaciones. En otras realizaciones, el compuesto captador de oxígeno está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición. En otras realizaciones más, el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso, basado en el peso de la composición. También están dentro del alcance de la invención las realizaciones donde el o los compuestos descritos en la presente memoria están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

Algunas realizaciones preferidas de la invención tienen una concentración de metal de transición de 30 a 150 ppm del peso total de la composición.

10 Otros aspectos de la invención se refieren a paredes de envases que comprenden al menos una capa, comprendiendo la capa una composición, comprendiendo la composición: (a) un polímero base; (b) al menos un compuesto de fórmula I o II; 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; en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

15 Otros aspectos más de la invención se refieren a paredes de envases que comprenden una composición, comprendiendo la composición: (a) una o más capas externas; y (b) una o más capas internas; en donde al menos una de las capas internas o al menos una de las capas externas comprende una composición que comprende: (1) un polímero base, (2) al menos un compuesto de fórmula I o II; y (3) 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; en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición. En algunas realizaciones, la primera capa está dispuesta radialmente hacia fuera desde la segunda capa.

La invención también se refiere a métodos para el envasado de 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

25 un polímero base;

al menos un compuesto de fórmula I o II; y

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; en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición;

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

(c) cerrar el envase.

Otras realizaciones más de la invención se refieren a métodos para producir un material de envasado que tiene una pared con propiedades de barrera al oxígeno, que comprende:

35 (a) combinar un polímero base con al menos un compuesto de fórmula I o II para formar una composición, teniendo la composición 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; y en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición;

(b) conformar el producto de la etapa (a) en una pared; y

(b) conformar un recipiente que comprende la pared.

40 Otro aspecto de la invención se refiere a procedimientos para hacer un artículo que comprenden:

(a) formar un fundido combinando en una zona de procesamiento del fundido:

un polímero base;

al menos un compuesto de fórmula I o II; y

45 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; en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición;

(b) formar un artículo a partir del fundido.

En algunas realizaciones, el artículo es una preforma, una lámina, una botella, una taza o una jarra.

Las expresiones "atractor de electrones" o "donador de electrones" se refieren a la capacidad de un sustituyente para atraer o donar electrones con respecto a la del hidrógeno, si el hidrógeno ocupara la misma posición en la molécula. Estas expresiones, que las entiende bien el experto en la técnica, se discuten, por ejemplo, en *Advanced Organic Chemistry* de J. March, 1985, pp. 16-18.

5 Los grupos atractores de electrones incluyen flúor, cloro, bromo, nitro, acilo, ciano, carboxilo, alquenilo inferior, alquinilo inferior, carboxaldehído, carboxiamido, arilo, amonio cuaternario, trifluorometilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarbonilo, sulfónico, alcanosulfonilo, arilosulfonilo, perfluoroalcanosulfonilo, perfluoroarilosulfonilo, fosforilo, catión de amina terciaria, y una combinación de los mismos, entre otros.

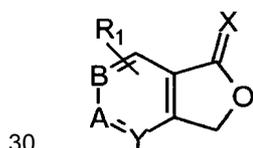
10 Los grupos donadores de electrones incluyen grupos tales como hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo inferior, amino, (alquil inferior)amino, di(alquil inferior)amino, ariloxi, mercapto, alquiltio inferior, alquilmercapto inferior, y disulfuro, entre otros. Un experto en la técnica apreciará que los sustituyentes anteriores pueden tener propiedades donadoras o atractoras de electrones en diferentes condiciones químicas. Además, la presente invención contempla cualquier combinación de sustituyentes seleccionados de los grupos identificados antes.

15 En algunas realizaciones, los sustituyentes donadores de electrones o atractores de electrones más preferidos son halógeno, nitro, alcanilo, carboxaldehído, arilalcanoilo, ariloxi, carboxilo, carboxamida, ciano, sulfonilo, sulfóxido, heterociclilo, guanidina, amonio cuaternario, alquenilo inferior, alquinilo inferior, sales de sulfonio, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo inferior, amino, (alquil inferior)amino, di(alquil inferior)amino, amina mercapto inferior, mercaptoalquilo, alquiltio y alquilditio.

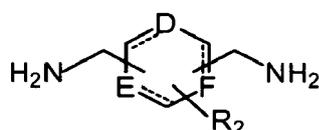
20 El antioxidante/captador de oxígeno de la invención se puede usar en una amplia variedad de productos orgánicos normalmente sometidos a la degradación gradual en presencia de oxígeno durante el uso a lo largo de un periodo prolongado. En algunas realizaciones, las composiciones orgánicas protegidas por los presentes antioxidantes son del tipo en las que la técnica reconoce la necesidad de protección antioxidante y a las que habitualmente se añade un antioxidante de algún tipo para obtener una vida útil prolongada. La degradación oxidativa frente a la que se protege es el deterioro gradual lento de la composición orgánica más que, por ejemplo, la combustión. En otras
25 palabras, los presentes aditivos no son necesariamente aditivos retardantes de llama ni supresores de llama.

En algunas realizaciones, el antioxidante/captador de oxígeno se puede usar a temperaturas elevadas. Dicho uso sería durante una operación de procesamiento del fundido.

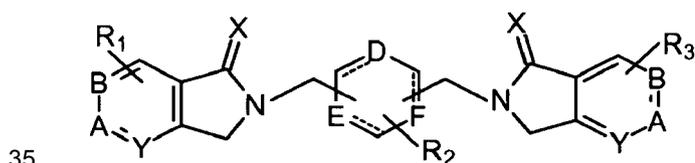
En algunas realizaciones, la invención se refiere a la síntesis de los compuestos de la invención. En un primer esquema sintético, aproximadamente 2 moles de un compuesto de fórmula



se hacen reaccionar en condiciones de reacción para liberar agua que es atrapada en una trampa Dean-Stark, con un mol de un compuesto de fórmula



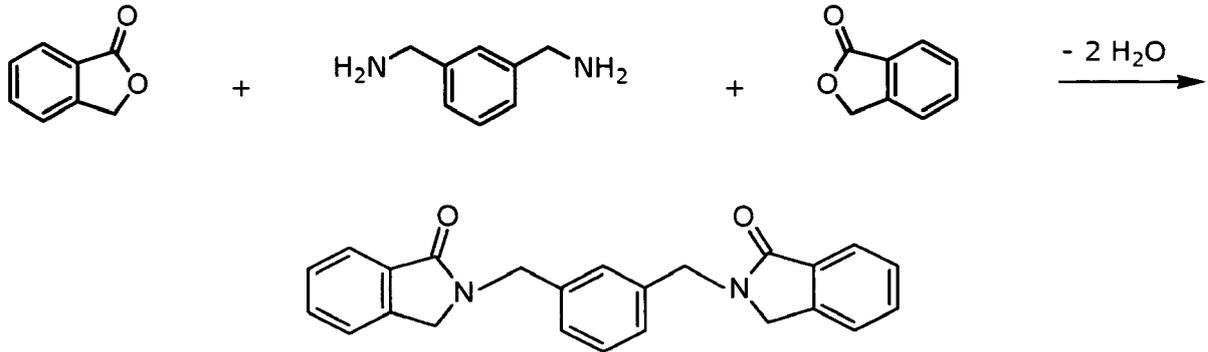
para producir el producto deseado que tiene la fórmula:



en donde todos los grupos son como se han definido antes.

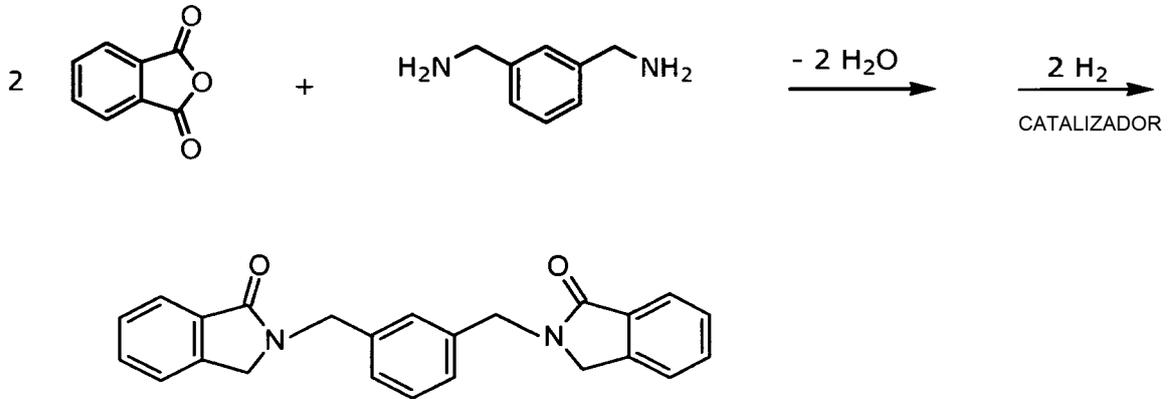
En una realización preferida, 2 moles de ftalida (también conocida como lactona del ácido o-hidroximetilbenzoico o 1,3-dihidrobencoc[f]uran-1-ona u oxoftalano o 1(3H)-isobenzofuranona) se hacen reaccionar con meta-xililendiamina como se muestra a continuación:

40 Esquema 1



En otra realización sintética, se hace reaccionar anhídrido ftálico con meta-xililendiamina para producir el producto dimida y después como se muestra a continuación:

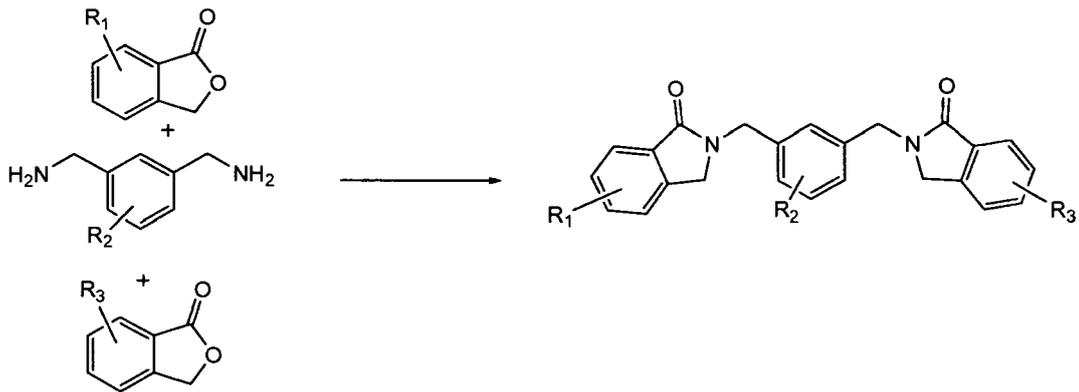
Esquema 2



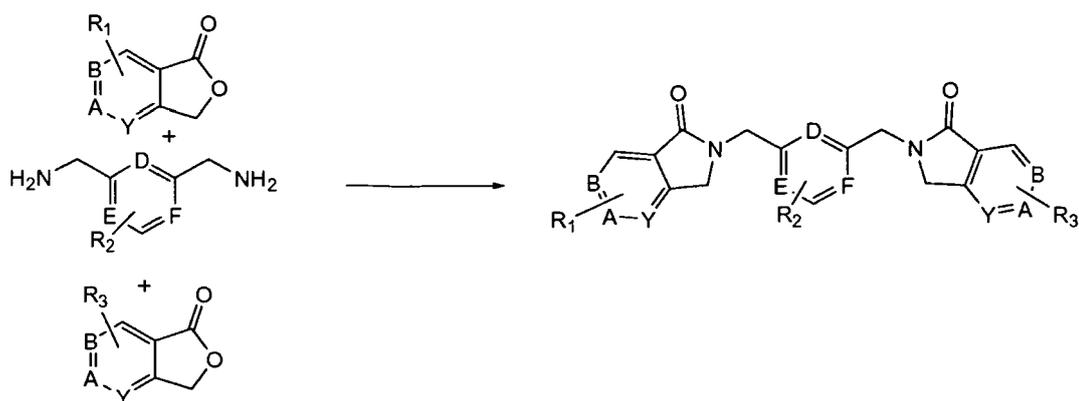
5

Otras realizaciones de la presente invención se pueden preparar usando métodos conocidos en general en la técnica de acuerdo con los siguientes esquemas

Esquema 3

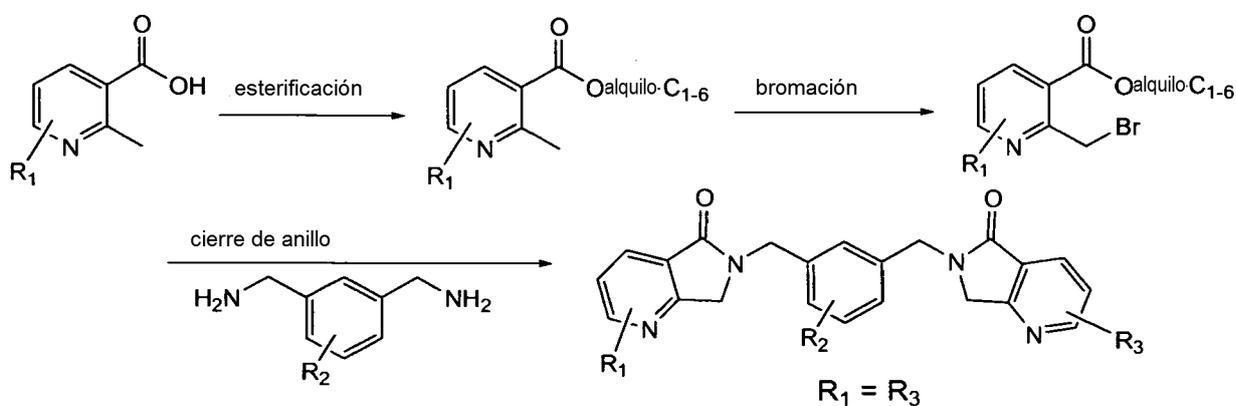


10 Esquema 4

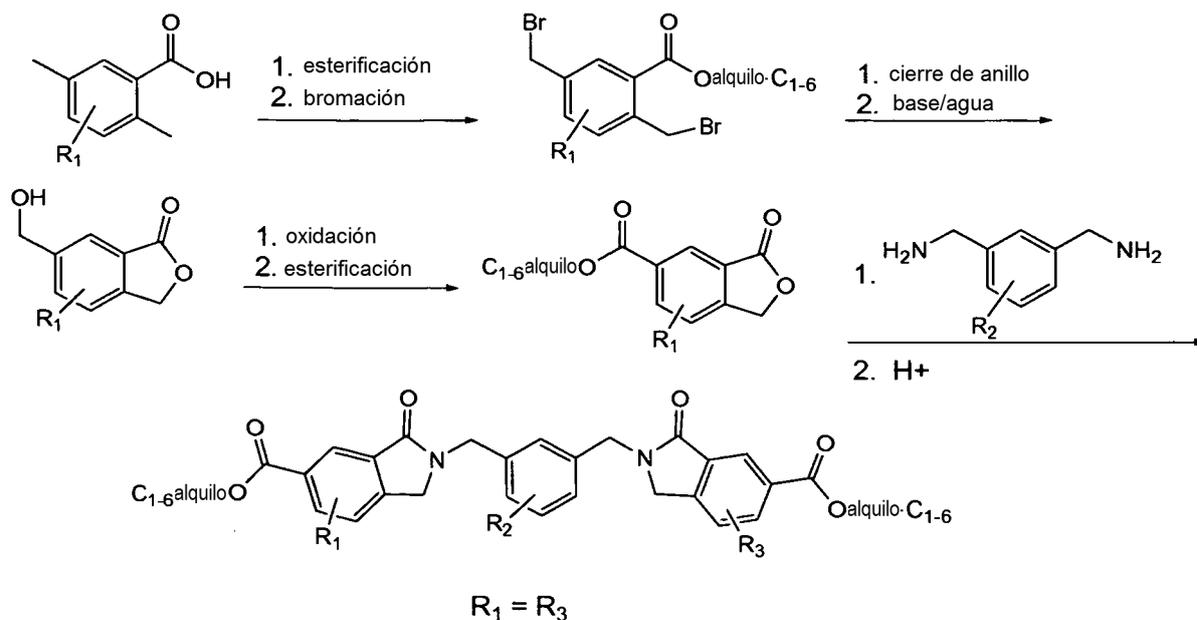


Se pueden preparar incluso realizaciones adicionales de acuerdo con los siguientes esquemas:

Esquema 5



5 Esquema 6



Se pueden usar modificaciones conocidas en la técnica para producir otras realizaciones de la presente invención.

Los ejemplos de materiales orgánicos en los que los aditivos son útiles incluyen polímeros, tanto homopolímeros como copolímeros, de monómeros con insaturaciones olefinicas, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutadieno, y similares. También, se proporciona estabilización a poli-halogenohidrocarburos tales como poli(cloruro de vinilo), policloropreno, poli(cloruro de vinilideno), polifluoroolefinas, y similares. Los aditivos

proporcionan protección antioxidante en cauchos naturales y sintéticos tales como copolímeros de monómeros con insaturaciones olefinicas incluyendo caucho de estireno-butadieno (caucho SBR), copolímeros de etileno-propileno, terpolimeros de etileno-propileno-dieno tales como terpolimero de etileno, propileno y ciclopentadieno o 1,4-ciclooctadieno. Son protegidos los cauchos de polibutadieno tales como caucho cis-polibutadieno. El poli-2-cloro-1,3-butadieno (neopreno) y poli-2-metil-1,3-butadieno (caucho isopreno) son estabilizados mediante los presentes aditivos. Igualmente, las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) son estabilizadas eficazmente. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo son protegidos, como lo son los copolímeros de buteno-acrilato de metilo. Los polímeros que contienen nitrógeno tales como poliuretanos, caucho de nitrilo, y copolímeros de acrilato de laurilo-vinilo-pirrolidona son estabilizados eficazmente. Las composiciones adhesivas tales como disoluciones de policloropreno (neopreno) en tolueno son protegidas.

Los aceites de petróleo tales como aceites lubricantes MidContinent y aceites lubricantes Gulfcoast refinados con disolvente, son estabilizados eficazmente. En los aceites lubricantes hidrocarbonados, tanto minerales como sintéticos, los presentes aditivos son particularmente eficaces cuando se usan en combinación con un dihidrocarbilitiofosfato de cinc, p. ej., dialquilditiofosfato de cinc o dialcarilditiofosfato de cinc.

Dan un alto grado de estabilización a lubricantes sintéticos ésteres tales como los usados en turbinas y motores turbo reactores. Los lubricantes sintéticos ésteres típicos incluyen sebacato de di-2-etilhexilo, tripelargonato de trimetilolpropano, ésteres monocarboxílicos alifáticos C₅₋₉ de pentaeritritol, ésteres complejos formados por condensación en condiciones de esterificación, mezclas de polioles, poli(ácidos carboxílicos), y ácidos monocarboxílicos alifáticos y/o alcanoles monohídricos. Un ejemplo de estos ésteres complejos es el producto de condensación formado a partir de ácido adípico, etilenglicol y una mezcla de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₅₋₉. Los plastificantes tales como el ftalato de dioctilo son protegidos eficazmente. Las fracciones de petróleo pesadas tales como alquitrán y asfalto, también se pueden proteger, si es necesario.

Las poliamidas tales como condensados de ácido adípico-1,6-diaminohexano y poli(ácido 6-aminohexanoico) (nylon) son estabilizadas eficazmente. Son estabilizados los poli(óxidos de alquileo) tales como copolímeros de fenol con óxido de etileno y óxido de propileno. Los poli(éteres de fenilo) tales como poli(éter de 2,6-dimetilfenilo) formado por polimerización de 2,6-dimetilfenol usando un catalizador de cobre-piridina son estabilizados. También son protegidos los plásticos de policarbonato y otros poliformaldehídos.

También se da un alto grado de protección a poliésteres lineales tales como condensados de anhídrido ftálico-glicol. También se da un alto grado de protección a poliésteres tales como los derivados de ácido tereftálico y alquilenglicoles. También se protegen otros poliésteres tales como condensados de ácido trimelítico-glicerol. Los poliacrilatos tales como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo) son estabilizados eficazmente. Los poliacrilonitrilos y copolímeros de acrilonitrilos con otros monómeros con insaturaciones olefinicas tales como metacrilatos de metilo, también son estabilizados eficazmente.

Los aditivos se pueden usar para proteger cualquiera de muchos sustratos orgánicos a los que se añade normalmente un antioxidante. Se puede usar cuando la economía permite proteger sustratos tales como asfalto, papel, fluorocarbonos tales como Teflon®, poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), resinas de cumarona-indeno, poli(éteres vinílicos), poli(bromuro de vinilideno), poli(bromuro de vinilo), acrilonitrilo, copolímero de bromuro de vinilo, resinas de vinilo-butiral, siliconas tales como lubricantes de dimetilsilicona, lubricantes de fosfato tales como fosfato de tricresilo, y similares.

Una realización preferida de la invención es la incorporación del captador de oxígeno en formulaciones de poli(tereftalato de etileno) que además incluyen un catalizador de metal de transición. El captador de oxígeno trabaja particularmente bien en presencia del catalizador del metal de transición.

En combinación con componentes poliméricos, las composiciones de captadores de oxígeno que incluyen compuestos de fórmula I y II de la presente invención, pueden incluir una sal, compuesto o complejo de metal de transición, como un catalizador del captador de oxígeno. El metal de transición se puede seleccionar de la primera, segunda o tercera serie de transición de la tabla periódica. Los metales pueden ser Rh, Ru, o uno de los elementos de la serie de Sc a Zn (es decir, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). Los aniones adecuados para las sales incluyen, pero sin limitar, cloruro, acetato, oleato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato y naftenato. Las sales representativas incluyen 2-etilhexanoato de cobalto (II), oleato de cobalto, oleato de cobalto y neodecanoato de cobalto (II). La sal de metal también puede ser un ionómero, en cuyo caso se puede usar un contraión polimérico.

Las cantidades de los componentes usados en las formulaciones captadoras de oxígeno de la presente invención pueden afectar al uso y la eficacia de esta composición. Por lo tanto, las cantidades de polímero, catalizador de metal de transición, antioxidante, diluyentes poliméricos, aditivos, etc., pueden variar dependiendo del artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, una de las funciones principales de los polímeros descritos antes es reaccionar de forma irreversible con el oxígeno durante el proceso de captura, mientras que una función principal del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. Por lo tanto, la cantidad de polímero afecta en gran medida a la capacidad de captura de oxígeno de la composición, es decir, la cantidad de oxígeno que la composición puede consumir, mientras que la cantidad de catalizador de metal de transición afecta a la velocidad a la que es consumido el

oxígeno, así como al periodo de inducción.

Los métodos de incorporación del aditivo en el sustrato son bien conocidos. Por ejemplo, si el sustrato es líquido, el aditivo se puede mezclar simplemente en el sustrato. Con frecuencia el sustrato orgánico está en disolución y el aditivo se añade a la disolución y se separa el disolvente. Los sustratos orgánicos sólidos se pueden pulverizar simplemente con una disolución del aditivo en un disolvente volátil. Por ejemplo, los productos en granos estabilizados resultan de la pulverización del grano con una disolución del aditivo en tolueno. En el caso de polímeros de caucho, el aditivo se puede añadir después de la etapa de polimerización, mezclándolo con la mezcla de polimerización en emulsión o disolución final, y después coagulando o separando el disolvente para recuperar el polímero estabilizado. También se puede añadir en la etapa de composición simplemente mezclando el aditivo con el polímero de caucho en un equipamiento de mezcla comercial, tal como una mezcladora Banbury. De esta forma, los polímeros de caucho tales como el caucho de estireno-butadieno, cispolibutadieno o polímeros de isopreno, se mezclan con el antioxidante junto con los otros ingredientes añadidos normalmente tales como negro de carbón, aceite, azufre, óxido de cinc, ácido esteárico, aceleradores de la vulcanización y similares. Después de la masticación, la mezcla resultante se fabrica y moldea en forma acabada y vulcanizada.

La composición de captador de oxígeno de la presente invención se puede incorporar en artículos de envasado que tienen diferentes formas. Los artículos adecuados incluyen, pero sin limitar, películas de lámina flexible, bolsas flexibles, bolsas, recipientes semirrígidos y rígidos tales como botellas (p. ej., botellas de PET) o latas de metal, o combinaciones de los mismos.

Las bolsas y películas flexibles típicas incluyen las usadas para envasar diferentes alimentos y pueden estar compuestas de una o una multiplicidad de capas para formar el material de envasado de tipo película o bolsa completo. La composición de captador de oxígeno de la presente invención se puede usar en una, varias o todas las capas de dicho material de envasado.

Los artículos rígidos y semirrígidos típicos incluyen recipientes de plástico, papel o cartón, tales como los usados para zumos, bebidas sin alcohol, así como bandejas transformadas o copas que normalmente tienen un grosor en el intervalo de 100 a 1000 micrómetros. Las paredes de dichos artículos pueden comprender una o múltiples capas de materiales. Los artículos también pueden tener forma de una botella o lata de metal, o una corona, tapa, revestimiento de corona o tapa, plastisol o junta. La composición de captador de oxígeno de la presente invención se puede usar como una capa integral o parte de, o como un revestimiento o recubrimiento externo o interno del artículo de envasado semirrígido o rígido formado. Como revestimiento, la composición de captador de oxígeno se puede extruir como una película junto con el propio artículo rígido, p. ej. en un procedimiento de coextrusión, recubrimiento por extrusión o laminado por extrusión, para así formar el revestimiento in situ durante la producción del artículo; o alternativamente se puede adherir por calor y/o presión, mediante adhesivo, o por cualquier otro medio adecuado, a una superficie exterior del artículo después de haber producido el artículo.

Aunque desde el punto de vista de la conveniencia del envasado y/o eficacia de la captura puede ser preferible usar la presente invención como una parte integral o discreta de la pared del envasado, la invención también se puede usar como un componente no integral de un artículo de envasado tal como, por ejemplo, un revestimiento de tapón de botella, inserto de lámina adhesivo o no adhesivo, sellante, sobre, inserto de esterilla fibrosa o similares.

Además de los artículos aplicables para el envasado de alimentos y bebidas, los artículos para el envasado de otros productos sensibles al oxígeno también pueden beneficiarse de la presente invención. Dichos productos incluirían productos farmacéuticos, productos médicos sensibles al oxígeno, metales o productos corrosibles, dispositivos electrónicos y similares.

En algunas realizaciones de la invención, el polímero base en la composición es un poliéster. En algunas realizaciones, los polímeros de poliéster de la invención son termoplásticos y, por lo tanto, la forma de las composiciones no está limitada y puede incluir una composición en la polimerización en fase fundida, como un pelet amorfo, como un polímero en estado sólido, como una partícula semicristalina, como una composición de la materia en una zona de procesamiento del fundido, como una preforma de botella o en forma de una botella moldeada por soplado y estirado, u otros artículos. En algunas realizaciones preferidas, el poliéster es poli(tereftalato de etileno) (PET).

Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros de poli(tereftalato de etileno) y copolímeros modificados con uno o más poli(ácidos carboxílicos) modificadores en una cantidad acumulada de menos de aproximadamente 15% en moles, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos, o uno o más compuestos hidroxílicos modificadores en una cantidad de menos de aproximadamente 60% en moles, o menos de aproximadamente 50% en moles, o menos de aproximadamente 40% en moles, o menos de aproximadamente 15% en moles, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos (denominados colectivamente por brevedad "PET") y homopolímeros de poli(naftalato de etileno) y copolímeros modificados con una cantidad acumulada de menos de aproximadamente 15% en moles, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos, de uno o más poli(ácidos carboxílicos) modificadores, o modificado menos de aproximadamente 60% en moles, o menos de aproximadamente 50% en moles, o menos de aproximadamente 40% en moles, o menos de aproximadamente 15%

en moles, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos de uno o más compuestos hidroxílicos modificadores (denominados colectivamente por brevedad "PEN"), y mezclas de PET y PEN. Un compuesto poli(ácido carboxílico) o compuesto hidroxílico modificador es un compuesto distinto del compuesto contenido en una cantidad de al menos aproximadamente 85% en moles. El polímero de poliéster preferido es el poli(tereftalato de alquileo), y el más preferido es el PET.

En algunas realizaciones, el polímero de poliéster contiene al menos aproximadamente 90% en moles de unidades de poli(tereftalato de etileno) que se repiten, y en otras realizaciones, al menos aproximadamente 92% en moles, y en otras realizaciones más, o al menos aproximadamente 94% en moles, basado en los moles de todas las unidades que se repiten en los polímeros de poliéster.

Además de un componente diácido del ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, el o los componentes de poli(ácidos carboxílicos) del presente poliéster pueden incluir uno o más poli(ácidos carboxílicos) modificadores adicionales. Dichos poli(ácidos carboxílicos) modificadores adicionales incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que preferiblemente tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que preferiblemente tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que preferiblemente tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como un componente(s) ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares, siendo los más preferidos el ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico. Debe entenderse que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido correspondientes de estos ácidos están incluidos en el término "poli(ácido carboxílico)". También se puede modificar el poliéster de los poli(ácidos carboxílicos) trifuncionales y de orden superior.

El componente hidroxílico está hecho de compuestos que contienen 2 o más grupos hidroxilo capaces de reaccionar con un grupo ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, los compuestos hidroxilo preferidos contienen 2 ó 3 grupos hidroxilo. Algunas realizaciones preferidas tienen 2 grupos hidroxilo. Estos compuestos hidroxílicos incluyen alcanodiolos C₂-C₄, tales como etilenglicol, propanodiol y butanodiol, entre los que el etilenglicol es el más preferido para las aplicaciones de recipientes. Además de estos dioles, otros componente(s) compuestos hidroxílicos modificadores pueden incluir dioles tales como dioles cicloalifáticos que preferiblemente tienen de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que preferiblemente tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (que se consideran dioles modificadores si los restos de etilenglicol están presentes en el polímero en una cantidad de al menos 85% en moles basado en los moles de todos los restos de compuesto hidroxílico); pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); neopentilglicol; 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropanodiol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di(hidroxi)etoxifenil-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Típicamente, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) se preparan haciendo reaccionar un glicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster de dimetilo para producir un monómero y/o oligómeros de éster, que después se policondensan para producir el poliéster.

En algunas realizaciones preferidas, los modificadores incluyen ácido isoftálico, ácido naftalénico-dicarboxílico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, 1,4-ciclohexano-dimetanol y dietilenglicol. La cantidad del polímero de poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada está en el intervalo de más de aproximadamente 50,0% en peso o de aproximadamente 80,0% en peso, o de aproximadamente 90,0% en peso, o de aproximadamente 95,0% en peso, o de aproximadamente 96,0% en peso, o de aproximadamente 97,0% en peso y hasta aproximadamente 99,90% en peso, basado en el peso combinado de todos los polímeros de poliéster y todos los polímeros de poliamida. Las composiciones de polímero de poliéster formuladas también pueden incluir mezclas de composiciones de polímero de poliéster formuladas con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato. En algunas composiciones preferidas, el poliéster comprende una parte principal de la composición de la invención, y en algunas realizaciones el poliéster está presente en una cantidad de al menos aproximadamente 80% en peso, o al menos aproximadamente 90% en peso, basado en el peso de la composición (excluyendo cargas, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que sirven como modificadores de impacto o que forman una fase discontinua tal como se puede encontrar en bandejas de alimentos de almacenamiento en frío).

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

El metal de transición usado en las presentes composiciones es un metal en el estado de oxidación positivo. Debe indicarse que está contemplado que se puede usar uno o más de dichos metales. En algunas realizaciones, el cobalto se añade en estado de oxidación +2 o +3. En algunas realizaciones, se prefiere usar el cobalto en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, se usa cobre en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones se usa rodio en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, también se puede añadir cinc a la composición. Los compuestos de cinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

Los contraiones adecuados para los cationes de los metales 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 aproximadamente 10 ppm, o al menos aproximadamente 50 ppm, o al menos aproximadamente 100 ppm de metal, pueden lograr niveles de captura de oxígeno adecuados. La cantidad exacta del metal de transición usada en una aplicación se puede determinar mediante ensayos que dependen de la capacidad del experto en la técnica. En algunas realizaciones que implican aplicaciones de paredes (en contraposición a aplicaciones de mezcla madre donde se usa más catalizador), se prefiere mantener el nivel del metal por debajo de aproximadamente 300 ppm y, en otras realizaciones, preferiblemente por debajo de aproximadamente 250 ppm.

El metal o metales de transición se pueden añadir solos o en un vehículo (tal como un líquido o cera) a una extrusora u otro dispositivo para hacer el artículo, o el metal puede estar presente en un concentrado o vehículo con el componente orgánico oxidable, en un concentrado o vehículo con un polímero base, o en un concentrado o vehículo con una mezcla de polímero base/componente orgánico oxidable). Alternativamente, al menos una parte del metal de transición se puede añadir como un catalizador de polimerización a la reacción en la fase fundida para hacer el polímero base (un polímero de poliéster en algunas realizaciones) y pueden estar presente como metales residuales cuando se alimenta el polímero a la zona de fusión (p. ej., la zona de moldeo por extrusión o inyección) para hacer el artículo, tal como una preforma o lámina. Es deseable que la adición del metal de transición no aumente sustancialmente la viscosidad intrínseca (V. It.) del fundido en la zona de procesamiento del fundido. Por lo tanto, el metal o metales de transición se pueden añadir en dos o más etapas, tal como una vez durante la fase de fundido para la producción del polímero de poliéster y otra vez en la zona de fusión para hacer el artículo.

La composición también puede incluir otros componentes tales como pigmentos, cargas, ayudantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desanidación, estabilizantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivantes de metales, agentes de nucleación tales como polietileno y polipropileno, estabilizantes de fosfato y materias colorantes. Otros componentes adicionales son bien conocidos para el experto en la técnica y se pueden añadir a la composición existente siempre que no tengan impacto negativo en el rendimiento de las composiciones. Típicamente, la cantidad total de dichos componentes será menor de aproximadamente 10% en peso con respecto a la composición entera. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es menor de aproximadamente 5% en peso con respecto a la composición total.

Un aditivo común usado en la fabricación de las composiciones de polímero de poliéster para hacer botellas moldeadas por soplado y estirado es un aditivo de recalentamiento porque las preformas hechas a partir de la composición se pueden recalentar antes de entrar en el molde para el soplado y estirado en una botella. Se puede usar cualquiera de los aditivos de recalentamiento convencionales, dichos aditivos incluyen diferentes formas de partículas negras, p. ej., negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vítreo y carburo de silicio; partículas grises tales como antimonio y otros aditivos de recalentamiento tales como sílices, óxido de hierro rojo, etc.

Otros aditivos típicos, dependiendo de la aplicación, son modificadores de impacto. Los ejemplos de modificadores de impacto disponibles en el comercio típicos bien conocidos en la técnica y útiles en esta invención, incluyen terpolímeros de etileno/acrilato/glicidilo y copolímeros de etileno/acrilato en los que el acrilato es acrilato de metilo o etilo o metacrilato de metilo o etilo, o los correspondientes acrilatos de butilo, copolímeros de bloque basados en estireno, y diferentes modificadores de impacto de tipo núcleo/cubierta acrílicos. Los modificadores de impacto se pueden usar en cantidades convencionales de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición total y, en algunas realizaciones, preferiblemente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición.

En muchas aplicaciones, los contenidos de los envases no solo son sensibles a la entrada de oxígeno, sino que también puede afectar al contenido la luz UV. Los zumos de frutas y los productos farmacéuticos son dos ejemplos de dichos contenidos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, es deseable incorporar en la composición de poliéster uno cualquiera de los compuestos absorbentes de luz UV conocidos en cantidades eficaces para proteger los contenidos de los envases.

Las presentes composiciones se pueden hacer mezclando un polímero base (PET, por ejemplo) con un componente orgánico oxidable y la composición del metal de transición. Dichas composiciones se pueden hacer por cualquier método conocido por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, algo o parte del metal de transición puede

existir en el polímero base antes de la mezcla. Este metal residual puede existir, por ejemplo, desde el procedimiento de fabricación del polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base, el componente orgánico oxidable y el metal de transición se mezclan por volteo en una tolva. Otros ingredientes opcionales se pueden añadir durante este procedimiento de mezclado o añadir a la mezcla después del mezclado mencionado antes o a un componente individual antes de la etapa de mezclado mencionada antes.

La presente composición también se puede hacer añadiendo cada ingrediente por separado y mezclando los ingredientes antes del procesamiento del fundido de la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones, el mezclado puede ser justo antes de la zona de procesamiento del fundido. En otras realizaciones, uno o más ingredientes se pueden mezclar previamente en una etapa separada antes de poner todos los ingredientes juntos.

En algunas realizaciones, la invención se refiere al uso de composiciones descritas en la presente memoria como un componente de una pared que se usa en un envase para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad de captura necesaria de un envase en general tendrá que ser mayor para las paredes que tienen una mayor permeación en ausencia de aditivos de captura. Por consiguiente, es más difícil conseguir buenos efectos con materiales con mayor permeación de forma inherente.

La pared puede ser una rígida, una lámina flexible, o una película de adherencia. Puede ser homogénea o un laminado o recubrimiento con otros polímeros. Si está laminada o recubierta, entonces las propiedades de captura pueden residir en una capa de la pared cuya permeación es relativamente alta en ausencia de captura y que sola no funcionaría satisfactoriamente, pero que funciona satisfactoriamente en combinación con una o más capas distintas que tienen una permeación relativamente baja pero propiedades de captura de oxígeno insignificantes o insuficientes. Dicha una sola capa se podría usar en el exterior del envase puesto que es el lado por el que viene principalmente el oxígeno cuando el envase se llena y se cierra herméticamente. Sin embargo, dicha capa en cualquiera de los lados de la capa de captura reduciría el consumo de la capacidad de captura antes de llenado y cierre hermético.

Cuando las presentes composiciones se usan en una pared o como una capa de una pared, la permeabilidad de la composición para el oxígeno ventajosamente no es mayor de aproximadamente 3,0, o aproximadamente 1,7, o aproximadamente 0,7, o aproximadamente 0,2, o aproximadamente 0,03 $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{día})$. La permeabilidad de la composición proporcionada por la presente invención ventajosamente no es más de aproximadamente tres cuartos de aquella en ausencia de propiedades de captura de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es mayor de aproximadamente la mitad, una décima parte en algunas realizaciones, una vigesimoquinta parte en otras realizaciones, y no más de una centésima parte en otras realizaciones más que la de aquella en ausencia de propiedades de captura de oxígeno. La permeabilidad en ausencia de propiedades de captura de oxígeno ventajosamente no es mayor de aproximadamente 17 $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{día})$, o aproximadamente 10, y o aproximadamente 6. Se puede lograr un efecto particularmente bueno para permeabilidades en el intervalo de aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 1,0, a 10, o aproximadamente 6,0, $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{día})$. Las mediciones de la permeabilidad al oxígeno se pueden hacer por métodos descritos, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 5.639.815, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

En otro aspecto, la presente composición se puede usar como una mezcla madre para el mezclado con un polímero o un componente que contiene polímero. En dichas composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición será mayor para permitir que el producto final mezclado tenga cantidades adecuadas de estos componentes. La mezcla madre también puede contener una cantidad del polímero con el que se va a mezclar la mezcla madre. En algunas realizaciones, la mezcla madre puede contener un polímero que es compatible con el polímero con el que se va a mezclar la mezcla madre.

En otro aspecto más, las composiciones de la presente invención se pueden usar para formar una capa de una pared que proporciona principalmente captura de oxígeno (otra capa que incluye polímero que proporciona barrera a gases sin captura significativa), o como un captador del espacio de cabeza (completamente encerrado, junto con el contenido del envase, por una pared del envase). Dichas técnicas son bien conocidas para el experto en la técnica. Las personas familiarizadas con la tecnología y productos de captura de oxígeno, entenderán cómo implementar las estructuras descritas en este párrafo.

El periodo de tiempo durante el cual se mantiene la permeabilidad se puede prolongar mediante el almacenamiento de los artículos en recipientes herméticamente cerrados o en un atmósfera inerte tal como nitrógeno, antes de usar con materiales sensibles al oxígeno.

En otro aspecto, la invención proporciona un envase, sea rígido, semirrígido, plegable, con tapa, o flexible o una combinación de estos, que comprende una pared formada de las composiciones descritas en la presente memoria. Dichos envases se pueden formar por métodos bien conocidos para los expertos en la técnica.

Entre las técnicas que se pueden usar para hacer artículos están el moldeo en general, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estirado, extrusión, termoformado, moldeo por extrusión y soplado, y (específicamente para estructuras de múltiples capas) coextrusión y laminación usando capas unidas adhesivas. La orientación, p. ej. por

moldeo por soplado y estirado, del polímero es especialmente atractiva con los poli(ésteres de ftalato) debido a las ventajas mecánicas conocidas que resultan.

5 La zona de procesamiento del fundido para hacer el artículo se puede hacer trabajar en condiciones habituales eficaces para hacer los artículos previstos, tales como preformas, botellas, bandejas y otros artículos mencionados más adelante. En una realización, dichas condiciones son eficaces para procesar el fundido sin aumentar sustancialmente la V. it. del fundido, y las cuales no son eficaces para promover reacciones de transesterificación. En algunas realizaciones preferidas, las condiciones de trabajo adecuadas eficaces para establecer una mezcla física del polímero de poliéster, componente orgánico oxidable y metal de transición, son temperaturas en la zona de procesamiento del fundido en el intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 300°C con un tiempo de ciclo total menor de aproximadamente 6 min, y típicamente sin la aplicación de vacío y con una presión positiva en el intervalo de 101325 Pa (0 psig) a aproximadamente 6306607 Pa (900 psig). En algunas realizaciones, el tiempo de permanencia del fundido en el tornillo puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 minutos.

15 Los artículos específicos incluyen preformas, recipientes y películas para envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos, y productos para el cuidado personal, donde es necesaria una barrera alta al oxígeno. Los ejemplos de recipientes de bebidas son botellas para contener agua y bebidas carbonatadas no alcohólicas, y la invención es particularmente útil en aplicaciones de botellas que contienen zumos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida donde el oxígeno afecte perjudicialmente al sabor, fragancia, rendimiento (prevenir la degradación de vitaminas) o color de la bebida. Las composiciones de la presente invención también son particularmente útiles como una lámina para el termoformado en envases rígidos y películas para estructuras flexibles. Los envases rígidos incluyen bandejas para alimentos y tapas. Los ejemplos de aplicaciones de bandejas para alimentos incluyen bandejas para alimentos horneables dobles, o bandejas para alimentos de almacenamiento en frío, tanto en el recipiente base como en la tapa (sea una tapa termoformada o una película), donde la frescura del contenido de alimento puede deteriorarse con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también son útiles en la fabricación de recipientes para cosméticos y recipientes para productos farmacéuticos o dispositivos médicos.

20 Las paredes del envase de la presente invención pueden ser de una sola capa o una construcción de múltiples capas. En algunas realizaciones que usan paredes de múltiples capas, las capas exterior e interior pueden ser capas estructurales con una o más capas protectoras que contienen el material captador de oxígeno colocado entre estas. En algunas realizaciones, las capas exterior e interior comprenden una poliolefina o un poliéster. En algunas realizaciones, se prefiere el diseño de una sola capa. Dicha capa puede tener ventajas en la simplicidad de la fabricación y el coste.

25 Salvo que se indique otra cosa, la invención no está limitada a las estructuras moleculares, sustituyentes, métodos sintéticos, condiciones de reacción específicos, o similares, ya que estos pueden variar. También debe entenderse que la terminología usada en la presente memoria tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no se pretende que sea limitante.

30 En esta memoria descriptiva y en las siguientes reivindicaciones, se hará referencia a una serie de términos, que se definirán para que tengan los siguientes significados.

35 Como se usa en la presente memoria, la frase "que tiene la fórmula" o "que tiene la estructura" no se pretende que sea limitante y se usa de la misma forma que el término "comprende" se usa normalmente. La expresión "independientemente seleccionado de" se usa en la presente memoria para indicar que los elementos citados, p. ej., grupos R o similares, pueden ser iguales o diferentes.

40 Como se usa en la presente memoria, los términos "un", "una", "el", "la" y similares se refieren tanto al singular como al plural salvo que el contexto indique claramente otra cosa. "Una botella", por ejemplo, se refiere a una sola botella o a más de una botella.

45 También como se usa en la presente memoria, la descripción de una o más etapas de un método no excluye la presencia de etapas adicionales del método antes o después de las etapas citadas combinadas. Las etapas adicionales también pueden ser etapas intermedias de las descritas. Además, se entiende que la rotulación con letras de las etapas de procedimiento o de los ingredientes es un medio conveniente para identificar actividades discretas o ingredientes, y la rotulación con letras citada se puede disponer en cualquier secuencia.

50 Cuando se presenta un intervalo de números en la solicitud, se entiende que el intervalo incluye todos los números enteros y fracciones del mismo entre los límites del intervalo expuesto. Un intervalo de números incluye expresamente los números de los extremos expuestos y los intermedios del intervalo expuesto. Un intervalo de 1-3, por ejemplo, incluyen los números enteros 1, 2 y 3, así como cualquier fracción que esté entre estos números enteros.

55 Como se usa en la presente memoria, "mezcla madre" se refiere a una mezcla de polímero base, componente orgánico oxidable y el metal de transición, que se diluirá, típicamente al menos con polímero base adicional, antes de formar un artículo. Como tal, las concentraciones del componente orgánico oxidable y el metal de transición son

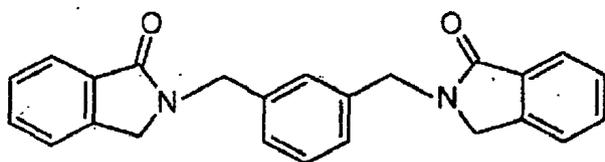
más altas que en el artículo formado.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las realizaciones preferidas de la invención en relación con la síntesis de moléculas y el uso de las moléculas para la captura de oxígeno, así como de productos que contienen dichos captadores. Los expertos en la técnica apreciarán que las técnicas descritas en los siguientes ejemplos, representan técnicas descubiertas por los autores de la invención para funcionar bien en la práctica de la invención, y por lo tanto, se puede considerar que constituyen modos preferidos para su práctica. Sin embargo, a la luz de la presente descripción, los expertos en la técnica apreciarán que se pueden hacer muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y obtener todavía un resultado similar sin salirse del espíritu y alcance de la invención.

10 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se ponen 2 g de MBPX en un vial de 22 cc que tiene un OxyDot sensible al oxígeno en la pared lateral del vial. El vial se cierra herméticamente de modo que no hay intercambio con el entorno exterior. Se usó un vial vacío de aire herméticamente cerrado, como control.



15

2,2'-[1,3-Fenilen-bis(metilen)]di(1-isoindolinona) (MXBP)

Los niveles iniciales de porcentaje de oxígeno en los viales se miden a temperatura ambiente (~22 °C) usando un instrumento Oxisense (Oxisense, Inc., Las Vegas, NV). Después los viales se ponen en un horno con circulación de aire a 75°C. Después de 1 día en el horno, se retiran los viales, se enfrían a temperatura ambiente, y se miden los niveles de porcentaje de oxígeno. Después de medir 5 niveles de oxígeno, los viales se devuelven al horno a 75°C. Este procedimiento se repite durante 18 días. Los datos generados de estas mediciones se muestran en la figura 1.

20

Como se ve en la figura 1, la MXBP captura aproximadamente 4% de oxígeno después de 18 días.

Ejemplo 2

Se seca resina de PET (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) en un secador Piován (modelo nº DSN 520 HE, Piován Canada, Mississauga, Ontario), a 170°C durante 4 horas (punto de rocío del aire usado = -50°C) antes de alimentarla a una máquina de moldeo por inyección. El contenido de humedad de la resina (después de 4 h/170°C) se mide mediante un analizador de humedad Mark 2 HP (Sartorius Omnimark Instrument Corp., Temp, AZ). El contenido de humedad del PET seco es aproximadamente 33 ppm.

25

Se seca poliéster que contiene cobalto (mezcla madre) (4000 ppm de cobalto) en un secador Dri Air Model RH 15 (Dri-Air Industries, Inc., East Windsor, CT) a 144°C (291°F) durante 3 h.

30

Una mezcla de 2,5% en peso de MXBP en polvo, 2% en peso de mezcla madre de cobalto y 95,5% en peso de Vitivia, se mezcla en una cubeta. La mezcla se vierte en una tolva de alimentación de una máquina de moldeo por inyección Husky LX160 (dos cavidades, presión de apriete de 160 toneladas, Husky Injection Molding Systems Ltd., Novi, MI) para producir preformas. Las preformas hechas a partir de esta mezcla son para una botella de llenado de materia caliente de 453,59 g (16 oz) (peso de la preforma 36 g). Las preformas se soplan en una botella en una máquina de moldeo por soplado Sidel SBO 2/3 (Sidel Inc., Norcross, GA).

35

Se analizó el contenido de cobalto y de nitrógeno de una porción de la pared lateral de la botella con monómero MXBP en el Gas Technology Institute, Des Plaines, IL. Se determina que los niveles de cobalto son aproximadamente 67 ppm y el contenido de nitrógeno es aproximadamente 0,11 ppm. Esto corresponde a aproximadamente 1,45 por ciento en peso de MXBP en la pared de la botella.

40

Ejemplo 3 - Preparación de QC (referencia)

Se prepara una preforma que contiene nailon MXD6 (1,5%, basado en el peso total de la preforma), mezcla madre de cobalto (2%, basado en el peso total de la preforma), en PET. La preforma después se tritura y se usa como un control durante el ensayo de la captura de oxígeno.

45

Ejemplo 4

Aproximadamente 2 semanas después del moldeo por soplado, 6 botellas preparadas de acuerdo con el ejemplo 2 se ponen en una máquina de medición de transmisión de oxígeno Illiop (Constar International, Inc., Philadelphia, PA)

para medir la velocidad de transmisión de oxígeno. Se encontró que la velocidad de infiltración del oxígeno en estado estacionario para todas las botellas era aproximadamente 0,0005 cc/pkg/día (véase la tabla 1).

Tabla 1

Botella n°	15	17	18	19	20	21
Velocidad de transmisión en equilibrio (ml/pkg/día)	0,0005	0,0007	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005

5 Ejemplo 5

Se seca resina de PET (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) en un secador Nissei a 170°C durante 4 h antes de usar. El poliéster que contiene cobalto (mezcla madre) (4000 ppm de cobalto) se seca durante aproximadamente 2 h a 176,7°C (350°F) antes de usar.

10 Se moldean placas (aproximadamente 33,5 g de peso) en una máquina de moldeo por inyección 30-ton BOY 22S usando los siguientes ajustes:

Temperatura del barril 264°C

Ajuste del calentador del inyector 35% de la potencia usada para calentar el barril

Temperatura de ajuste del calentador del bebedero aproximadamente 215°C

15 Presión de inyección del molde 4136854 Pa (600 psi) (20 s de presión mantenida; 15 de tiempo de enfriamiento)

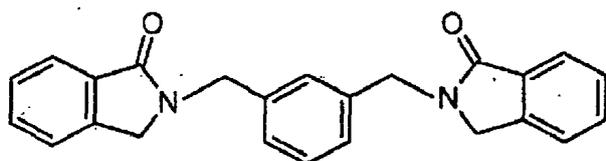
El molde se enfría con agua con un caudal de agua del proceso de aproximadamente 0,5 LPM.

Se mezcla manualmente en una cubeta la MXBP en polvo (25,09 g) con la mezcla madre seca (20,09 g) y PET seco (958,4 g). Esta mezcla se vierte en la tolva de alimentación de la máquina BOY 22S.

20 Las primeras 10 placas se descartan como placas de cambio. Después de descartar las 10 primeras placas, se recogen 8 placas para evaluar la captura de oxígeno. Los datos generados de la evaluación de la captura de oxígeno se muestran en la figura 2.

Como se ve en la figura 2, las placas de PET que contienen MXBP capturan aproximadamente 14% de oxígeno después de 25 días.

Ejemplo 6. Preparación de MXBP



25

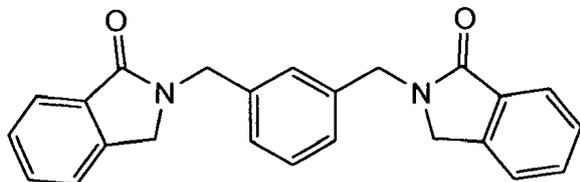
2,2'-[1,3-Fenilen-bis(metilen)]di(1-isoindolinona) (MXBP)

30 A 674,1 g (5,026 mol) de ftalida calentados a 115°C se añadieron 325,9 g (2,393 mol) de m-xililendiamina con barrido de nitrógeno. La disolución se calentó a 190°C y se mantuvo durante 1,5 h, y durante este tiempo se recogieron 20 ml de agua destilada en una trampa Dean-Stark. Después el calor se aumentó a 200°C y se mantuvo durante 3,5 h y durante este tiempo se recogieron 23 ml adicionales de agua. Después el calor se aumentó a 210°C y se mantuvo durante 12 h y durante este tiempo se recogieron 15 ml adicionales de agua. El valor de amina por valoración con ácido perclórico 0,1 N en ácido acético glacial era 28,1 mg de KOH/g de muestra. La reacción se mantuvo durante 7 h adicionales a 215°C y durante este tiempo se recogieron 2 ml adicionales de agua, y el valor de amina había disminuido a 18,1 mg de KOH/g de muestra. Esta disolución se enfrió a 125°C y se añadieron 500 g de 1-metil-2-pirrolidinona. La disolución se enfrió a 90°C y se vertió en 4 litros de agua que contenían 40 g de ácido acético glacial con mezclamiento para crear una suspensión. Esta se filtró para dar 1000 g de torta de filtración. Esta se añadió a 1000 g de isopropanol (IPA) y 2000 g de agua y la suspensión resultante se filtró para dar 1000 g de torta de filtración. Esta se añadió a 2200 g de IPA y la suspensión resultante se filtró para dar 1600 g de torta de filtración. Esta se añadió a 1500 g de IPA y la suspensión resultante se filtró para dar 1350 g de torta de filtración. Esta se añadió a 1300 g de IPA y la suspensión resultante se filtró para dar 1240 g de torta de filtración. Esta se secó a 60°C para dar 671 g (73,4% de rendimiento) de producto. Su punto de fusión era 154-157°C. El valor de amina era menor de 0,5 mg de KOH/g de muestra. El espectro de infrarrojo estaba de acuerdo con el producto

40

deseado.

Ejemplo 7. Preparación alternativa de MXBP



5 A 505,6 g (3,769 mol) de ftalida calentados a 115° C se añadieron 244,4 g (1,795 mol) de m-xililendiamina con barrido de nitrógeno. La disolución se calentó a 180°C y se mantuvo durante 3,5 h, y durante este tiempo se recogieron 14 ml de agua destilada en una trampa Dean-Stark. Después el calor se aumentó a 190°C y se mantuvo durante 20 h y durante este tiempo se recogieron 15 ml adicionales de agua. El valor de amina era 47 mg de KOH/g de muestra. Después el calor se aumentó a 205°C y se mantuvo durante 7 h y durante este tiempo se recogieron 22 ml adicionales de agua. El valor de amina era 30 mg de KOH/g de muestra. Después el calor se aumentó a 210°C y se mantuvo durante 15 h y durante este tiempo se recogieron 5 ml adicionales de agua. El valor de amina era 11,7 mg de KOH/g de muestra. La disolución se enfrió a 185°C y se moldeó en una bandeja de aluminio para dar 661,7 g de un sólido ámbar transparente. Este se purificó como se muestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 8. Métodos de purificación de MXBP

Método A

15 A 450 g de IPA y 180 g de 1-metil-2-pirrolidinona se añadieron 330 g del producto del ejemplo 6 y la mezcla se calentó a 90°C para producir una disolución transparente. Esta se vertió en 2000 ml de agua y 500 g de IPA para crear una suspensión. Esta se filtró y se lavó con 300 g de IPA para dar 495 g de torta de filtración. Esta se añadió a 2500 g de IPA y se filtró para dar 495 g de torta de filtración. Esta se añadió a 1500 g de IPA y se filtró para dar 455 g de torta de filtración. Esta se secó a 60°C para dar 219 g (66,4% de rendimiento) del producto deseado.

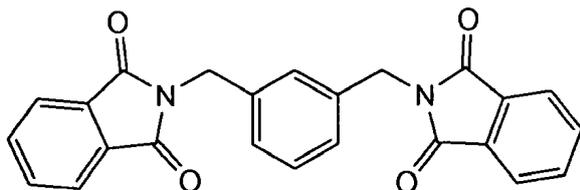
20 Método B

A 247 g de xileno se añadieron 165 g del producto del ejemplo 6 y la mezcla se calentó a 140°C para producir una disolución transparente. La disolución se enfrió a 50°C y se añadieron 100 g de xileno. La suspensión resultante se enfrió a 30°C. Esta se filtró y se lavó con 200 g de xileno para dar 203 g de torta de filtración. Esta se añadió a 800 g de IPA y se calentó a 80°C para producir una disolución transparente. La disolución se enfrió a 36°C y se añadieron 200 g de IPA. La suspensión resultante se enfrió a 30°C y se mantuvo durante 0,5 h. Esta se filtró y se lavó con 200 g de IPA para dar 232 g de torta de filtración. Esta se secó al aire a temperatura ambiente para dar 110 g (66,7% de rendimiento) del producto deseado.

Método C

30 A 700 g de IPA se añadieron 140 g del producto del ejemplo 6 y la mezcla se calentó a 80°C para producir una disolución transparente. La disolución se enfrió a 32°C y se añadieron 200 g de IPA. La suspensión resultante se enfrió a 30°C y se mantuvo durante 0,5 h. Esta se filtró y se lavó con 200 g de IPA para dar 220 g de torta de filtración. Esta se añadió a 600 g de IPA y se calentó a 80°C para producir una disolución transparente. Esta se enfrió a 39°C y se añadieron 200 g de IPA. La suspensión resultante se enfrió a 30°C y se mantuvo durante 0,5 h. Esta se filtró y se lavó con 200 g de IPA para dar 232 g de torta de filtración. Esta se secó al aire a temperatura ambiente para dar 105 g (75,0% de rendimiento) del producto deseado.

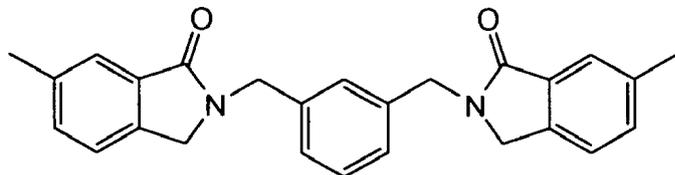
Ejemplo 9



40 A una disolución de 280 g de 1-metil-2-pirrolidinona, 420 g de xileno y 487,2 g (3,289 mol) de anhídrido ftálico calentada a 120°C se añadieron 213,3 g (1,566 mol) de m-xililendiamina a lo largo de 10 min y durante este tiempo la temperatura se aumentó a 145°C. La disolución se mantuvo a 140°C durante 1 h y durante este tiempo se recogieron 55,0 ml de agua destilada en una trampa Dean-Stark. La disolución se calentó a 150°C y durante este tiempo se recogieron 5,0 ml adicionales de agua y el valor de amina era 1,4 mg de KOH/g de muestra. La suspensión resultante se vertió en una bandeja de aluminio. El producto enfriado se añadió a 1000 g de IPA y la suspensión resultante se filtró y lavó con 200 g de IPA. La torta de filtración se añadió a 1000 g de IPA y la

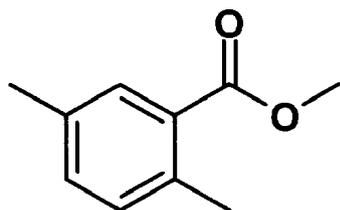
suspensión resultante se filtró y se lavó con 200 g de IPA. La torta de filtración se secó al aire a temperatura ambiente para dar 601,1 g (97,0% de rendimiento) del producto deseado. Su punto de fusión era 243-248°C. El espectro de infrarrojo estaba de acuerdo con el producto deseado.

Ejemplo 10. Compuesto 306



5

Etapa 1: (2,5-dimetil)benzoato de metilo

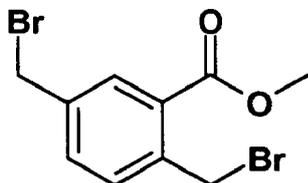


10

A una suspensión de 75 g (499 mmol) de ácido 2,5-dimetilbenzoico, 103 g (748 mmol) de carbonato potásico en 500 ml de DMF se añadieron gota a gota 77,9 g (549 mmol) de yodometano con agitación a temperatura ambiente. Después de la adición, la suspensión se agitó durante 5 h adicionales. La mezcla de reacción después se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua y salmuera y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta 80 g de aceite incoloro como producto con 97,6% de rendimiento. RMN ^1H (CDCl_3) (300 MHz) δ 2,7 (s, 3H), 2,8 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 7,45 (s 1H), 7,51 (d, $^3\text{JHCCH} = 7,9$ Hz, 1H), 7,42 (d, $^3\text{JHCCH} = 7,9$ Hz, 1H).

15

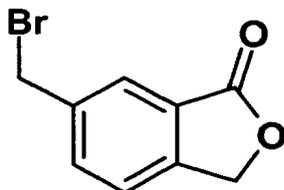
Etapa 2: di(2,5-bromometil)benzoato de metilo



20

A una mezcla de 80 g (487 mmol) de (2,5-dimetil)nitrobenzoato de metilo, 95,4 g (503 mmol) de N-bromosuccinimida en 500 ml de tetracloruro de carbono, se añadieron 121 mg (0,5 mmol) de peróxido de benzoilo a 80°C. Se continuó calentando durante 16 h y se enfrió a temperatura ambiente. Después la mezcla de reacción se lavó con disolución saturada de bicarbonato sódico y salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta un total de 152 g de sólido amarillento con 96,9% de rendimiento. RMN ^1H (CDCl_3) (300 MHz) δ 3,95 (s, 3H), 4,49 (s, 2H), 4,96 (s, 2H), 7,49 (s 1H), 7,54 (d, $^3\text{JHCCH} = 7,9$ Hz, 1H), 7,47 (d, $^3\text{JHCCH} = 7,9$ Hz, 1H).

Etapa 3: 6-bromometilftalida

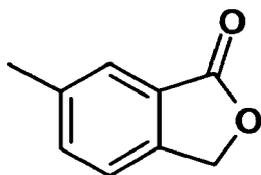


25

Una muestra pura de 152 g (472 mmol) de di(2,5-bromometil)benzoato de metilo se calentó a 120°C con un ligero vacío. El sólido amarillento fundió a 80°C. Después de 16 h de calentamiento, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Tras enfriar, se obtuvieron un total de 107 g de sólido marrón claro como producto con rendimiento cuantitativo. RMN ^1H (CDCl_3) (300 MHz) δ 4,58 (s, 2H), 5,30 (s, 2H), 7,49 (s 1H), 7,54 (d, $^3\text{JHCCH} = 7,9$ Hz, 1H), 7,47 (d, $^3\text{JHCCH} = 7,9$ Hz, 1H).

30

Etapa 4: 6-metilftalida



5 Se disolvieron un total de 107 g (472 mmol) de 6-bromometilfaldida en 50 ml de metanol (también se usó dioxano en un experimento diferente). La disolución se añadió a una botella Parr con 40 g (540 mmol) de hidróxido cálcico y 2 g de Pd/C al 10%. La suspensión se hidrogenó a 275790 Pa (40 psi) hasta que no se registró más captura de hidrógeno. Se filtraron todos los sólidos y el filtrado se concentró hasta un total de 67 g de sólido marrón con 96% de rendimiento. RMN ¹H (CDCl₃) (300 MHz) δ 2,53 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 7,49 (s 1H), 7,54 (d, ³JHCCCH = 7,9 Hz, 1H), 7,47 (d, ³JHCCCH = 7,9 Hz, 1H)

Etapa 5: 1,3-Bis[(6-metil-2,3-dihidroisoindol-1-ona-2-il)metil]benceno

10 Una mezcla de 67 g (452 mmol) de 6-metilfaldida y 30,7 g (226 mmol) de xilidiamina se calentó a 180°C con un montaje de destilación de camino corto para separar el agua. A 170°-180°C se recogió agua. Después de 16 h de calentamiento a 180°C, se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se disolvió en 200 ml de dimetilformamida. Después, la disolución de DMF se añadió gota a gota con agitación a 1,5 litros de agua para precipitar un total de 73 g de sólido marronoso. Después el sólido se recrystalizó con metanol para dar 55 g de producto con 61% de rendimiento. RMN ¹H (DMSO-*d*₆) (500 MHz) δ 2,54 (s, 6H), 4,29 (s, 4H), 4,79 (s, 4H), 7,20 (dd, ³JHCCCH = 7,6 Hz, ⁴JHCCCH = 1,4 Hz, 2H), 7,28 (dd, ³JHCCCH = 7,6 Hz, 1H), 7,30 (s, 1H) 7,66 (dd, ⁴JHCCCH = 1,4 Hz, ⁵JHCCCH = 0,65 Hz, 2H), 7,56 (dd, ³JHCCCH = 7,9 Hz, ⁴JHCCCH = 0,65 Hz, 2H), 7,60 (dd, ³JHCCCH = 7,9 Hz, ⁴JHCCCH = 1,4 Hz, 2H).

Preparación de placas

20 Se seca resina de PET (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) en un secador Nissei a 170°C durante 4 h antes de usar. El poliéster que contiene cobalto (mezcla madre) (4000 ppm de cobalto) se seca durante aproximadamente 2 h a 176,7°C (350°F) antes de usar.

Se moldean placas (aproximadamente 33,5 g de peso) en una máquina de moldeo por inyección 30-ton BOY 22S usando los siguientes ajustes:

Temperatura del barril	264°C
25 Ajuste del calentador del inyector	35% de la potencia usada para calentar el barril
Temperatura de ajuste del calentador del bebedero	aproximadamente 215°C
Presión de inyección del molde	4136854 Pa (600 psi) (20 s de presión mantenida; 15 de tiempo de enfriamiento)

El molde se enfría con agua con un caudal de agua del proceso de aproximadamente 0,5 LPM.

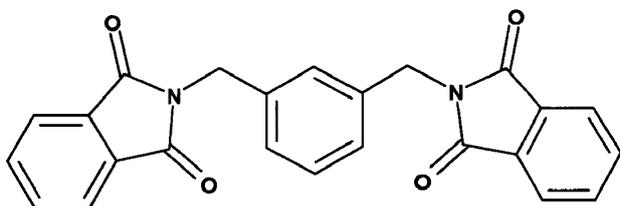
30 Se mezcla manualmente en una cubeta el compuesto 306 (19 g) con la mezcla madre seca (19 g) y PET seco (912 g). Esta mezcla se vierte en la tolva de alimentación de la máquina BOY 22S.

Las primeras 10 placas se descartan como placas de cambio. Después de descartar las 10 primeras placas, se recogen 8 placas para evaluar la captura de oxígeno. Los datos generados de la evaluación de la captura de oxígeno se muestran en la figura 3.

35 Como se ve en la figura 3, las placas de PET que contienen el compuesto 306 capturan aproximadamente 3,9% de oxígeno después de 5,5 días.

Ejemplo 11. Compuesto 307

1,3-Bis[(isoindol-1,3-diona-2-il)metil]benceno



- Una suspensión de 100 g (675 mmol) de anhídrido ftálico, 46 g (338 mmol) de xilidiamina y 500 ml de ácido acético glacial se calentó a 100°C. Después de 2 h de calentamiento, la mezcla de reacción era una disolución transparente. El calentamiento se continuó durante 22 h adicionales. Tras enfriar, se observó una suspensión blanca. El sólido blanco se filtró y se recrystalizó en ácido acético para dar 126,6 g de un producto blanco con 94,5% de rendimiento.
- 5 RMN ¹H (DMSO-*d*₆) (500 MHz) δ 4,74 (s, 4H), 7,19 (dd, ³J_{HCCCH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HCCCH} = 1,5 Hz, 2H), 7,23 (s, 1H), 7,28 (dd, ³J_{HCCCH} = 7,7 Hz, 1H), 7,86 (complejo no resuelto, 8H).

Preparación de placas

- Se seca resina de PET (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) en un secador Nissei a 170°C durante 4 h antes de usar. El poliéster que contiene cobalto (mezcla madre) (4000 ppm de cobalto) se seca durante
- 10 aproximadamente 2 h a 176,7°C (350°F) antes de usar.

Se moldean placas (aproximadamente 33,5 g de peso) en una máquina de moldeo por inyección 30-ton BOY 22S usando los siguientes ajustes:

- | | |
|--|--|
| Temperatura del barril | 264°C |
| Ajuste del calentador del inyector | 35% de la potencia usada para calentar el barril |
| 15 Temperatura de ajuste del calentador del bebedero | aproximadamente 215°C |
| Presión de inyección del molde | 4136854 Pa (600 psi) (20 s de presión mantenida; 15 de tiempo de enfriamiento) |

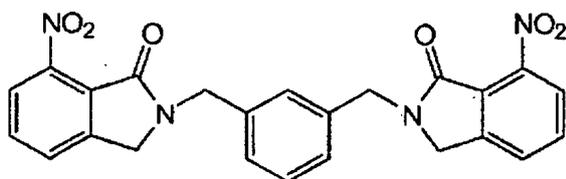
El molde se enfría con agua con un caudal de agua del proceso de aproximadamente 0,5 LPM.

- Se mezcla manualmente en una cubeta el compuesto 307 (38 g) con la mezcla madre seca (19 g) y PET seco (893 g). Esta mezcla se vierte en la tolva de alimentación de la máquina BOY 22S.
- 20

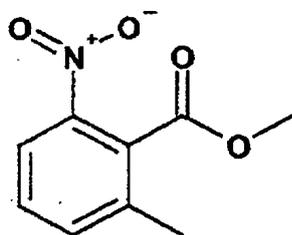
Las primeras 10 placas se descartan como placas de cambio. Después de descartar las 10 primeras placas, se recogen 8 placas para evaluar la captura de oxígeno. Los datos generados de la evaluación de la captura de oxígeno se muestran en la figura 5.

- Como se ve en la figura 5, las placas de PET que contienen el compuesto 307 capturan aproximadamente 4% de oxígeno después de 25 días.
- 25

Ejemplo 12. Compuesto 310

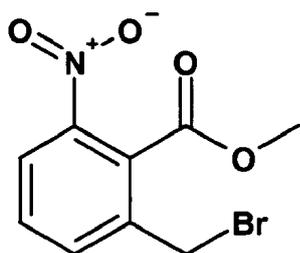


Etapa 1: (2-metil-6-nitro)benzoato de metilo



- A una suspensión de 100 g (552 mmol) de ácido 2-metil-6-nitrobenzoico, 114,4 g (828 mmol) de carbonato potásico en 500 ml de dimetilformamida se añadieron gota a gota 86 g (606 mmol) de yodometano con agitación a temperatura ambiente. Después de la adición, la suspensión se agitó durante 5 h adicionales. Después la mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua y salmuera y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta 105,6 g de
- 30
- 35 aceite incoloro como producto con 98% de rendimiento. RMN ¹H (CDCl₃) (300 MHz) δ 2,7 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 8,01 (d, ³J_{HCCCH} = 8,6 Hz, 1H), 7,62 (dd, ³J_{HCCCH} = 8,6 Hz, ³J_{HCCCH} = 7,6 Hz, 1H), 7,8 (d, ³J_{HCCCH} = 7,6 Hz, 1H).

Etapa 2: (2-bromometil-6-nitro)benzoato de metilo



5 En una mezcla de 100 g (512 mmol) de (2-metil-6-nitro)benzoato de metilo, 100,2 g (563 mmol) de N-bromosuccinimida en 500 ml de tetracloruro de carbono, se añadieron 121 mg (0,5 mmol) de peróxido de benzoilo a 80°C. Se continuó calentando durante 16 h y se enfrió a temperatura ambiente. Después la mezcla de reacción se lavó con disolución saturada de bicarbonato sódico y salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta un total de 137,5 g de aceite amarillento con 98% de rendimiento. RMN ¹H (CDCl₃) (300 MHz) δ 3,95 (s, 3H), 4,96 (s, 2H) 8,01 (d, ³J_{HCC}H = 8,6 Hz), 7,62 (dd, ³J_{HCC}H = 8,6 Hz, ³J_{HCC}H = 7,6 Hz), 7,85 (d, ³J_{HCC}H = 7,6 Hz)

Etapa 3: 1,3-Bis[(7-nitro-2,3-dihidroisindol-1-ona-2-il)metil]benceno

10 Una disolución de 80 g (292 mmol) de (2-bromometil-6-nitro)benzoato de metilo, 19,9 g (146 mmol) de xilidiamina, 32,4 g (320 mmol) de trietilamina y 300 ml de metanol se calentó a reflujo durante 24 h. Después de enfriar, la mezcla se diluyó con acetato de etilo y se lavó con ácido clorhídrico diluido y salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta 61 g de un sólido amarillento. Se usó metanol para recristalizar el sólido amarillento para dar un total de 87 g de producto con 65% de rendimiento. RMN ¹H (DMSO-*d*₆) (500 MHz) δ 4,47 (s, 4H), 4,72 (s, 4H), 7,22 (dd, ³J_{HCC}CH = 7,5 Hz, ⁴J_{HCC}CH = 1,6 Hz, 2H), 7,26 (s, 1H), 7,36 (dd, ³J_{HCC}CH = 7,5 Hz, 1H), 7,79 (dd, ³J_{HCC}CH = 7,6 Hz, ³J_{HCC}CH = 7,6 Hz, 2H), 7,84 (dd, ³J_{HCC}CH = 7,6 Hz, ⁴J_{HCC}CH = 1,0 Hz, 2H), 7,89 (dd, ³J_{HCC}CH = 7,6 Hz, ⁴J_{HCC}CH = 1,0 Hz, 2H).

Preparación de placas

20 Se seca resina de PET (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) en un secador Nissei a 170°C durante 4 h antes de usar. El poliéster que contiene cobalto (mezcla madre) (4000 ppm de cobalto) se seca durante aproximadamente 2 h a 176,7°C (350°F) antes de usar.

Se moldean placas (aproximadamente 33,5 g de peso) en una máquina de moldeo por inyección 30-ton BOY 22S usando los siguientes ajustes:

25	Temperatura del barril	264°C
	Ajuste del calentador de la boquilla	35% de la potencia usada para calentar el barril
	Temperatura de ajuste del calentador del bebedero	aproximadamente 215°C
	Presión de inyección del molde	4136854 Pa (600 psi) (20 s de presión mantenida; 15 de tiempo de enfriamiento)

30 El molde se enfría con agua con un caudal de agua del proceso de aproximadamente 0,5 LPM.

Se mezcla manualmente en una cubeta el compuesto 310 (23,8 g) con mezcla madre seca (19 g) y PET seco (908 g). Esta mezcla se vierte en la tolva de alimentación de la máquina BOY 22S.

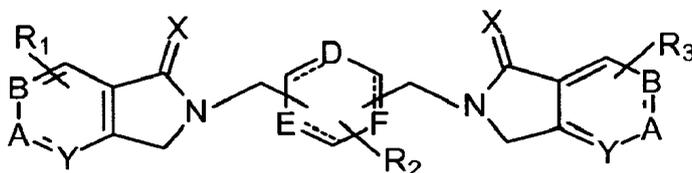
35 Las primeras 10 placas se descartan como placas de cambio. Después de descartar las 10 primeras placas, se recogen 8 placas para evaluar la captura de oxígeno. Los datos generados de la evaluación de la captura de oxígeno se muestran en la figura 4.

Como se ve en la figura 4, las placas de PET que contienen el compuesto 310 capturan aproximadamente 5% de oxígeno después de 25 días.

REIVINDICACIONES

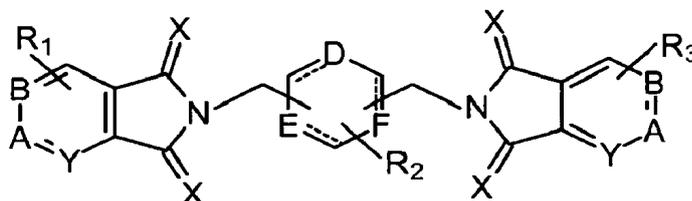
1.- Una composición que comprende:

- (a) un polímero base;
- (b) al menos un compuesto de fórmula I o II



5

I



II

en donde X se selecciona del grupo que consiste en O, S y NH; Y

Y, A y B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en N y CH;

D, E y F se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH, N, O y S;

10 el símbolo ---- cuando se usa en conjunto con una línea de enlace representa un enlace sencillo o doble; y

R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, grupos atrectores de electrones y grupos donadores de electrones y un metal de transición; y

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

en donde dicho compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de dicha composición

2.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho al menos un metal de transición es cobalto.

3.- La composición de la reivindicación 2, en donde dicho al menos un metal de transición comprende además cinc.

20 4.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho polímero base comprende un polímero de poliéster.

5.- La composición de la reivindicación 4, en donde dicho polímero de poliéster es poli(tereftalato de etileno).

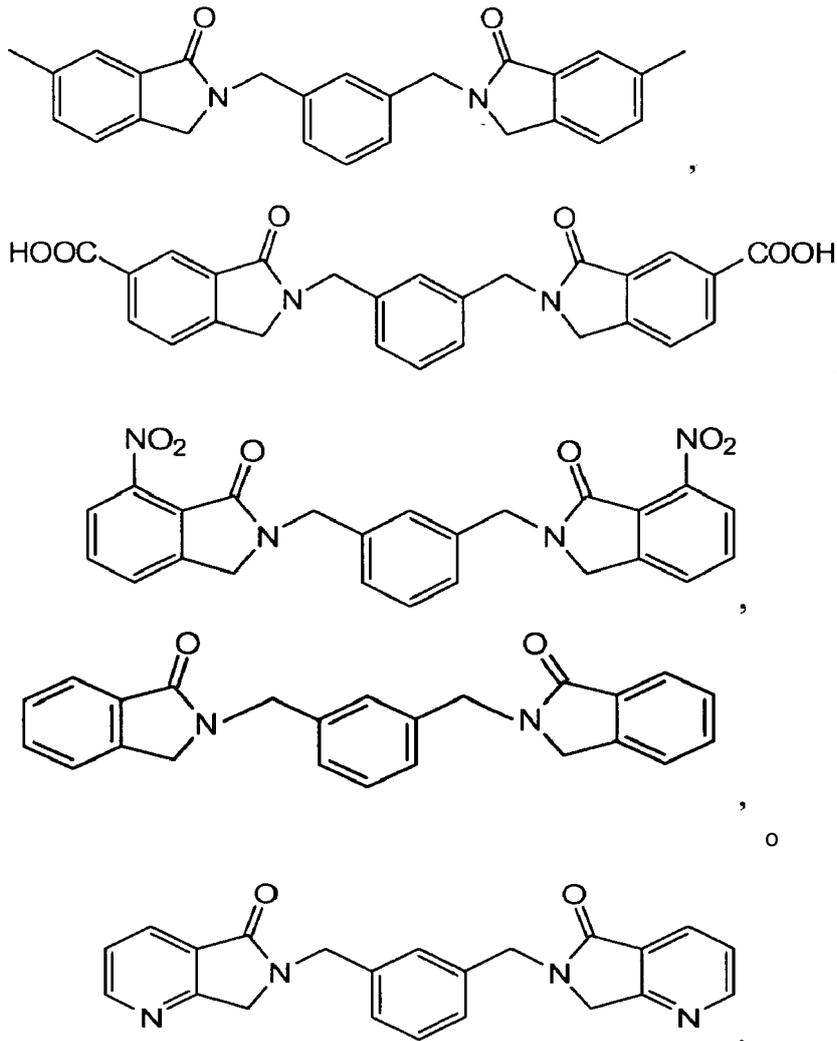
6.- La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

25 7.- La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

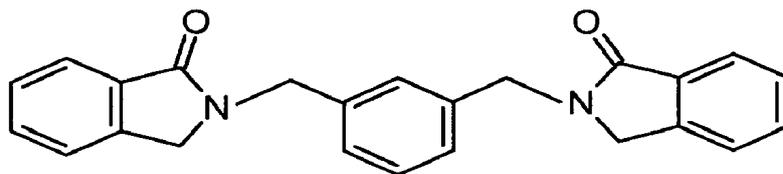
8.- La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

9.- La composición de la reivindicación 1, en donde la concentración del metal de transición es de 30 a 150 ppm.

10.- La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto es

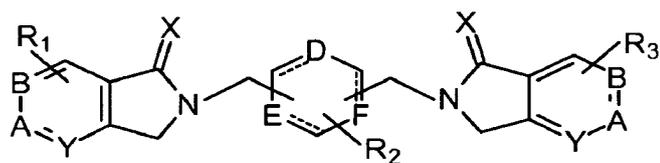


11.- La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto es

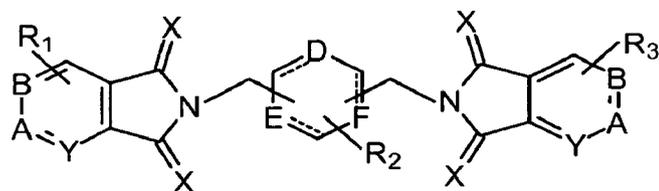


5

12.- Un recipiente de un polímero que forma película, que tiene al menos una pared que comprende una cantidad eficaz de una composición captadora de oxígeno que comprende un compuesto de fórmula I o II



I



II

en donde X se selecciona del grupo que consiste en O, S y NH;

Y, A y B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en N y CH;

D, E y F se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH, N, O y S;

5 el símbolo ---- representa un enlace sencillo o doble; y

R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, grupos atradores de electrones y grupos donador de electrones y un metal de transición.

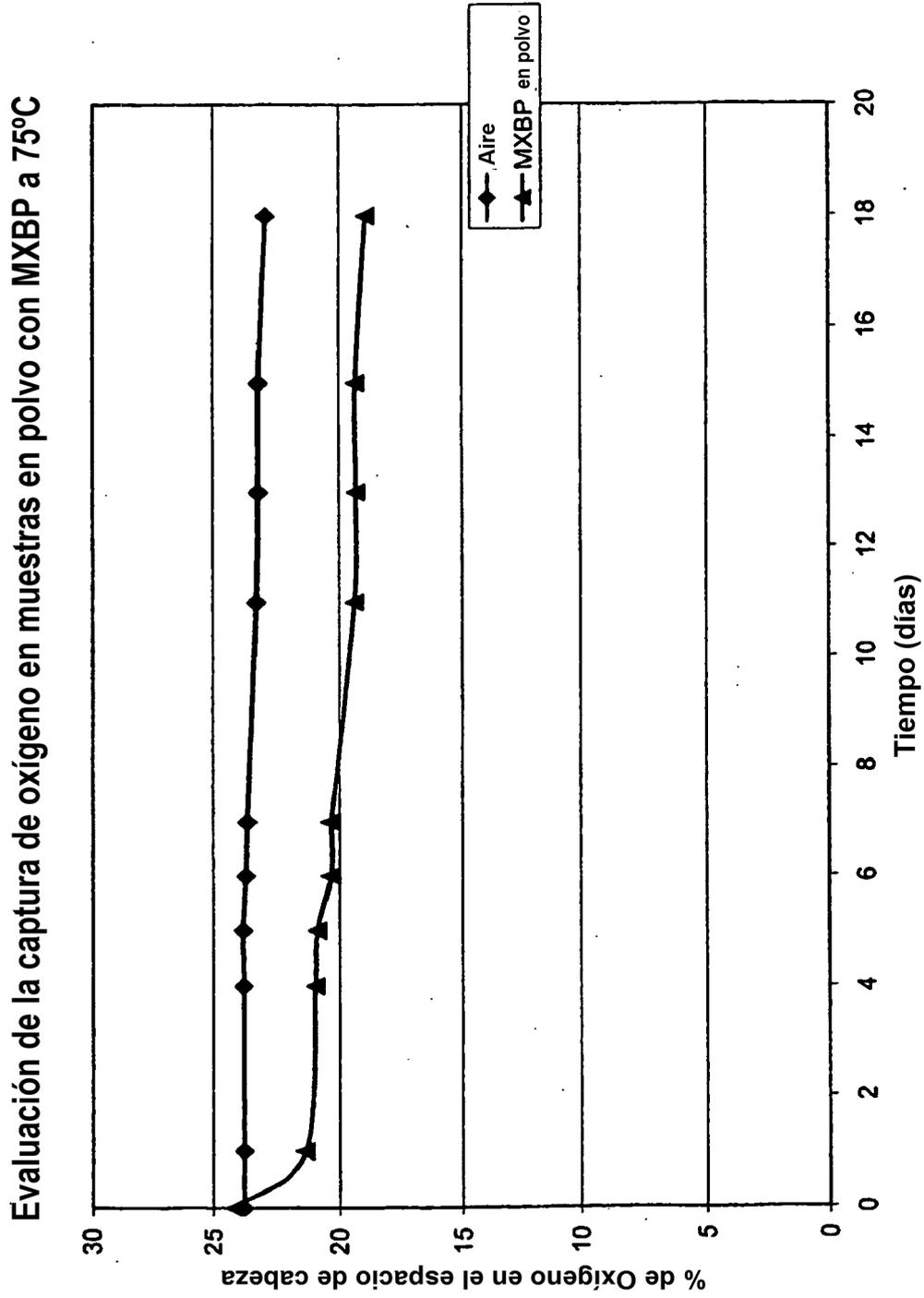


FIG. 1

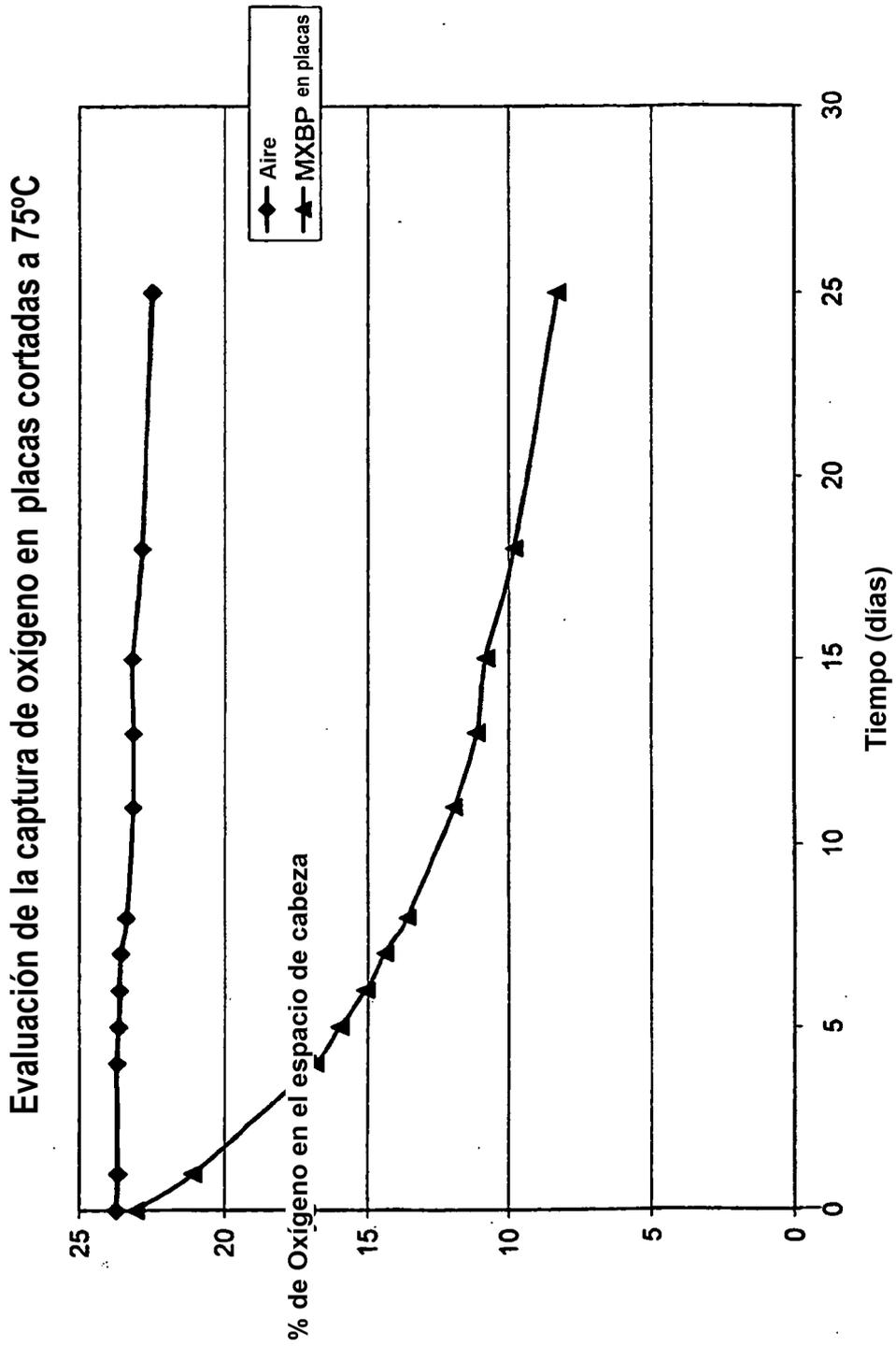


FIG. 2

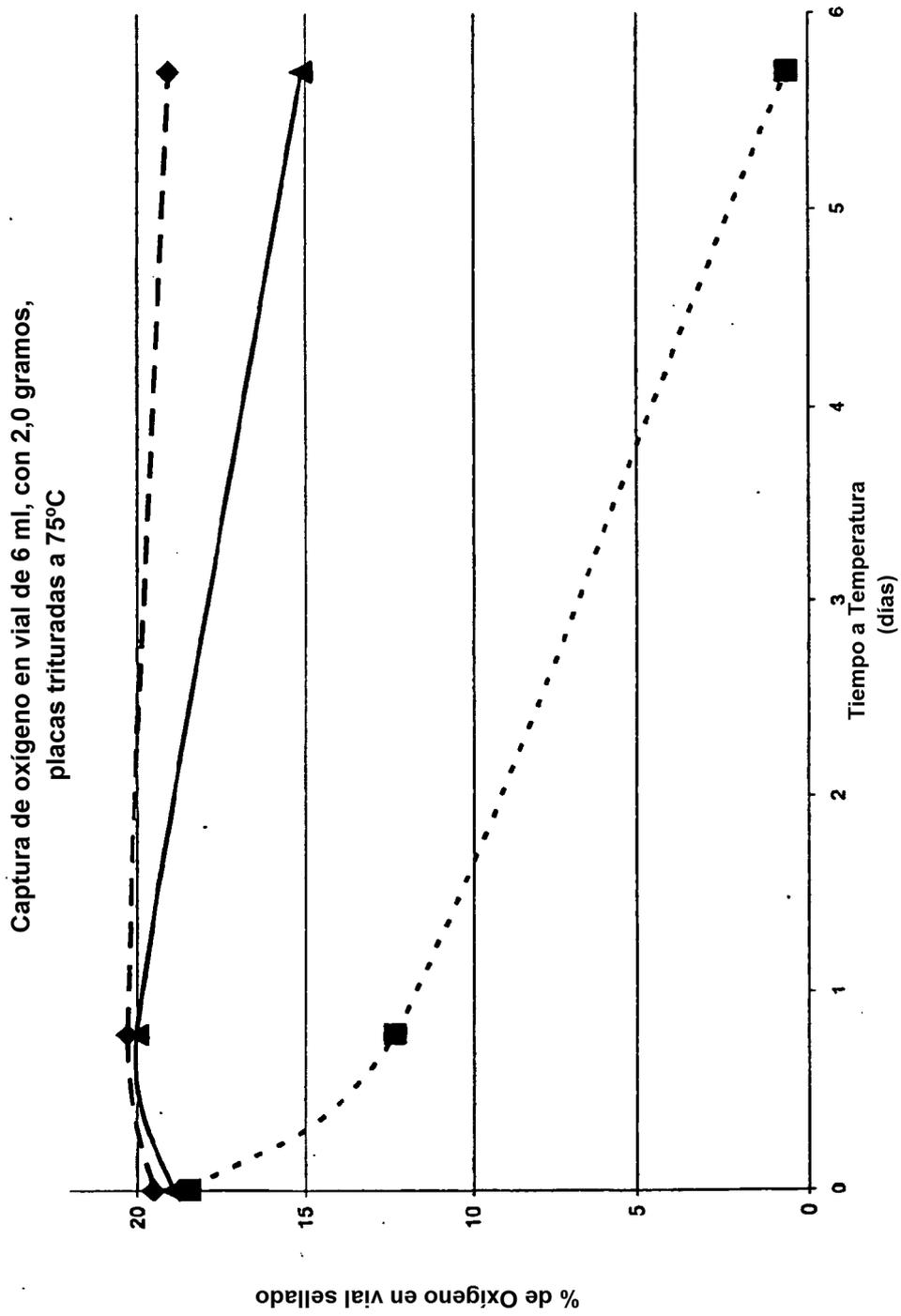


FIG. 3

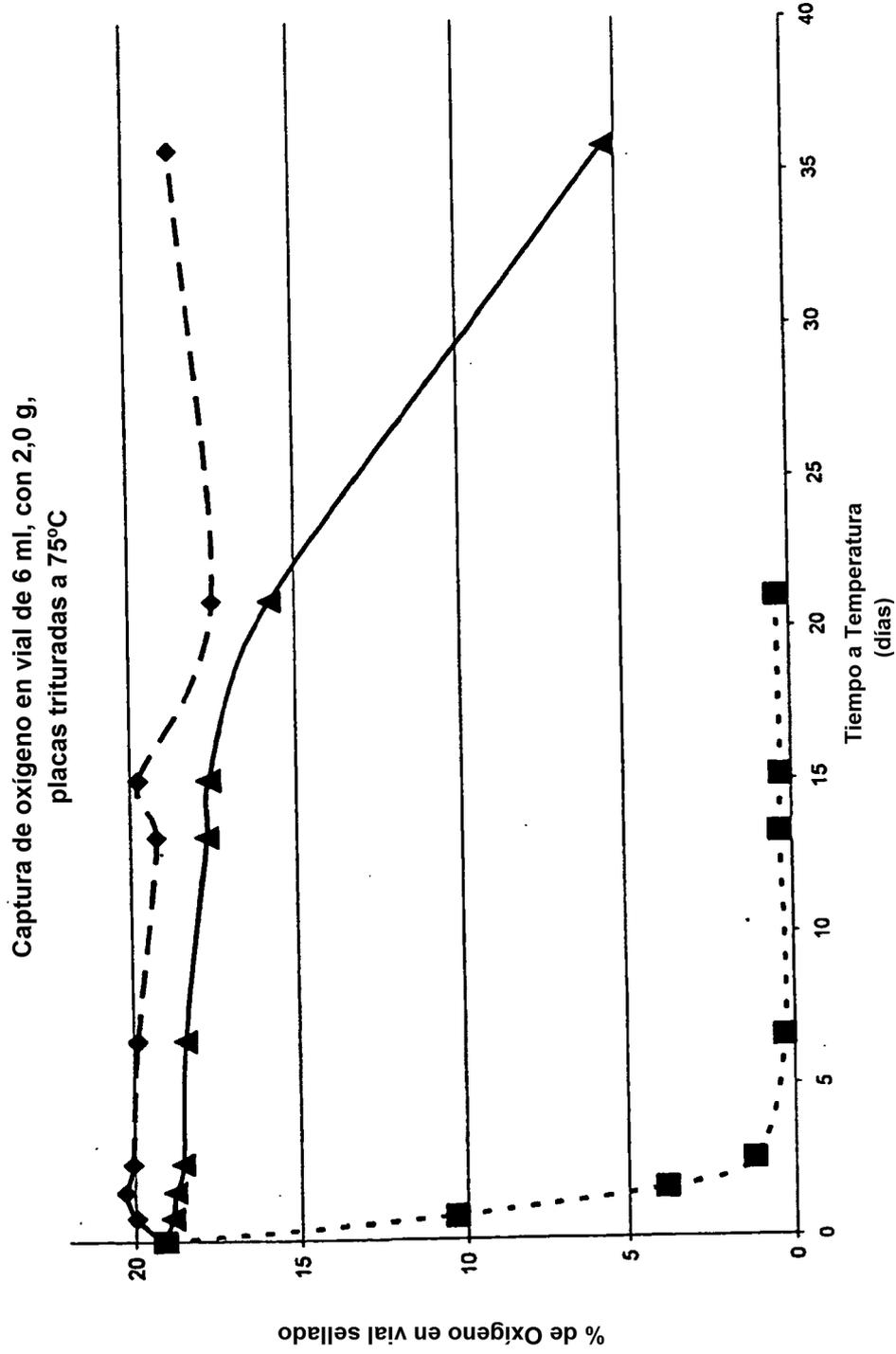


FIG. 4

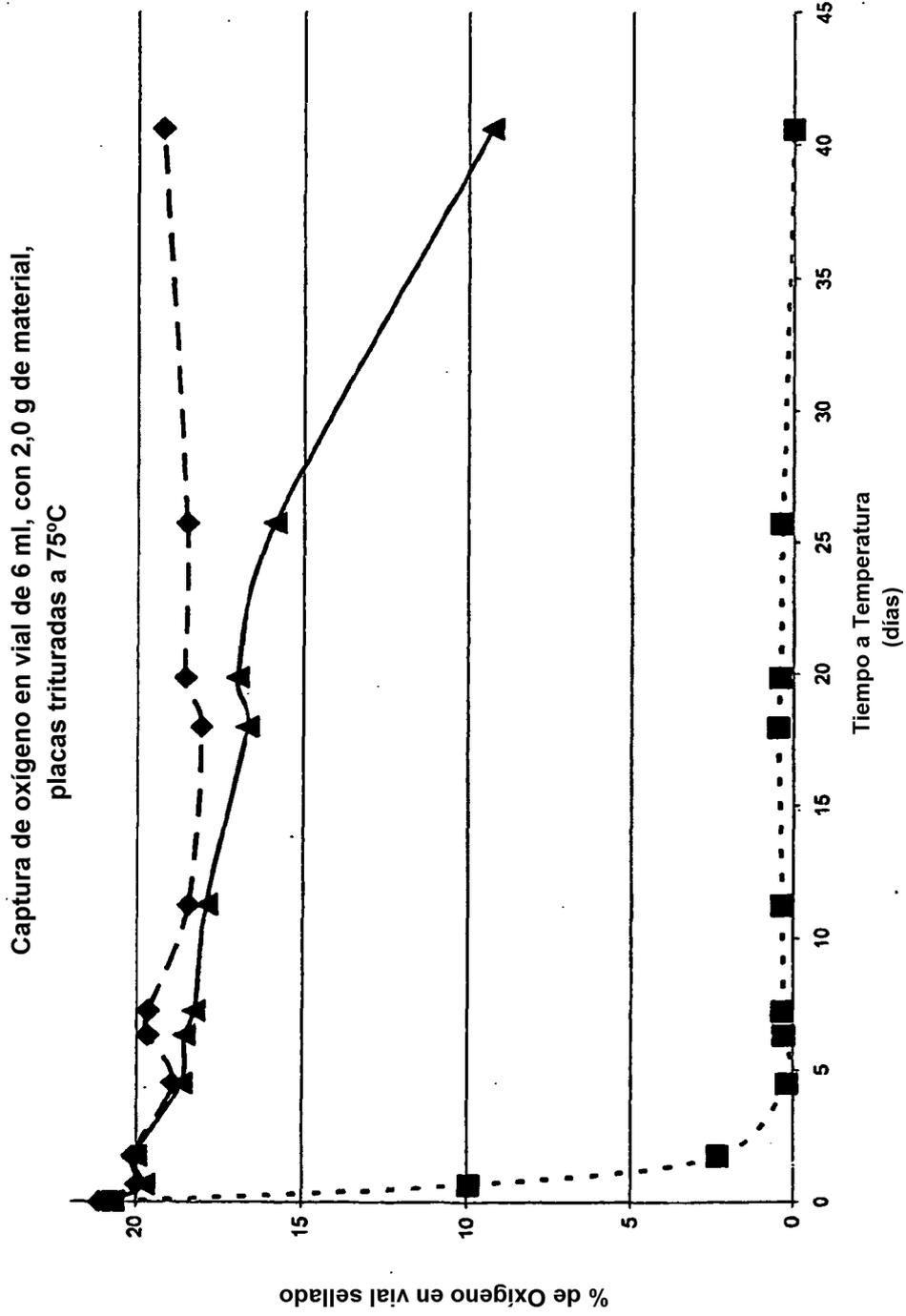


FIG. 5