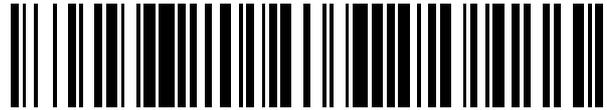


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 405**

51 Int. Cl.:

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/3417 (2006.01)

C08K 5/3415 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011 E 11720936 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2566917**

54 Título: **Aditivos para la eliminación de oxígeno en envases plásticos**

30 Prioridad:

06.05.2010 US 332054 P

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

05.08.2015

73 Titular/es:

**GRAHAM PACKAGING COMPANY, L.P. (100.0%)
2401 Pleasant Valley Road
York, PA 17402, US**

72 Inventor/es:

**AKKAPEDDI, MURALI, K. y
LYNCH, BRIAN, A.**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 542 405 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

Aditivos para la eliminación de oxígeno en envases plásticos

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a compuestos útiles para eliminación de oxígeno. La invención también se refiere a composiciones substancialmente transparentes que comprenden un polímero base, un componente orgánico oxidable y un metal de transición. La invención también se refiere a usos de estas composiciones en la fabricación de envases para materiales sensibles al oxígeno.

Ya es conocido en la técnica el incluir un depurador de oxígeno en la estructura del envasado para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Estos depuradores se considera que reaccionan con el oxígeno que está atrapado en el envase o que permea desde el exterior del envase, de esta manera se aumenta la vida útil del contenido del envase. Estos envases incluyen películas, botellas, recipientes y semejantes. Alimentos, bebidas (tales como cerveza y jugos de frutas), cosméticos, medicamentos y semejantes son particularmente sensibles a la exposición del oxígeno y requieren altas propiedades de barrera al oxígeno para conservar la frescura de los contenidos del envase y evitar cambios en el sabor, textura y en el color.

[0003]El conoce que el uso de ciertas poliamidas en combinación con un metal de transición es útil como el material de eliminación del oxígeno. Una poliamida particularmente útil es la MXD6 que contiene residuos de meta-xileno en la cadena de polímero. Véase por ejemplo, las patentes US números 5,639,815; 5,049,624; y 5,021,515.

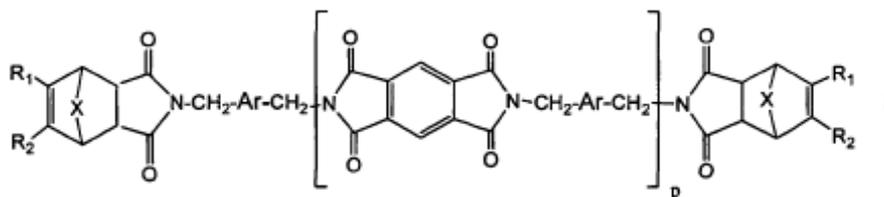
25 Otros depuradores de oxígeno incluyen sulfito de potasio (Patente de los EEUU No. 4,536,409), hidrocarburos insaturados (Patente de los EEUU No. 5,211,875), y derivados de ácido ascórbico (Patente de los EEUU No. 5,075,362). El documento US 2008/161529 se refiere a composiciones de poliéster para la eliminación de oxígeno para el envasado incluyendo metales de transición.

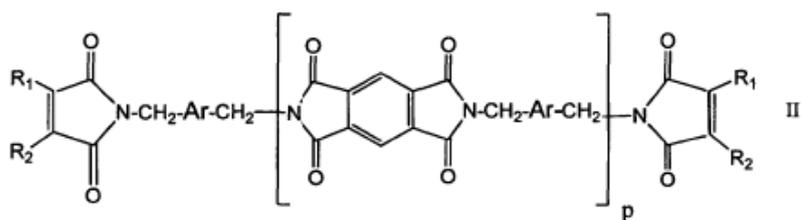
30 [0005]En las capas de barrera de las paredes del envase que están hechas a partir de mezclas de materiales de eliminación de oxígeno, con resinas de polímero base tales como PET, puede resultar una opacidad superficial debido a factores tales como la inmiscibilidad de los materiales de eliminación (en especial cuando el material de eliminación es un material polimérico), con las resinas de polímero base y la incapacidad por crear por medio de mezclado mecánico, dominios de fase dispersa que son tan pequeños para no interferir con el paso de luz; y la influencia adversa del material de eliminación en el comportamiento de la cristalización de la resina base de PET. Un enfoque para reducir al mínimo dicha opacidad superficial es la selección cuidadosa de resina base para mejorar la dispersabilidad del material depurador y de esta manera reducir pero no eliminar substancialmente la opacidad superficial; y reducir al mínimo el efecto de cristalización adverso. Este enfoque puede restringir en forma indeseablemente estrecha la selección de resina de polímero base. Otro enfoque es utilizar composiciones que sirven como compatibilizantes para reducir la opacidad superficial. Estos enfoques agregan costo a la capa y el compatibilizante agrega un material adicional que debe ser evaluado por su conveniencia para contacto con alimentos. De esta manera, hay necesidad en la técnica de materiales mejorados tales como compuestos orgánicos de bajo peso molecular que proporcionen alta capacidad de eliminación de oxígeno, cuando se mezclan en PET para formar envases mientras que mantienen una transparencia substancial.

45

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

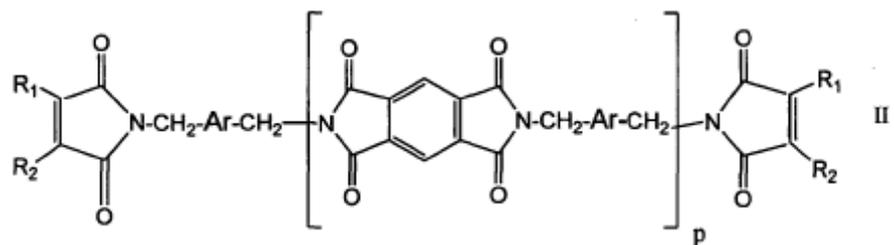
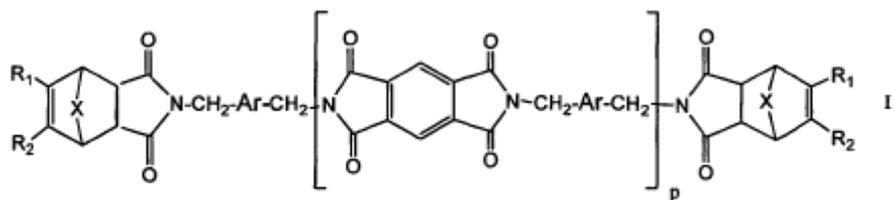
50 La presente invención proporciona una composición que comprende: un polímero base; al menos un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula I ó II





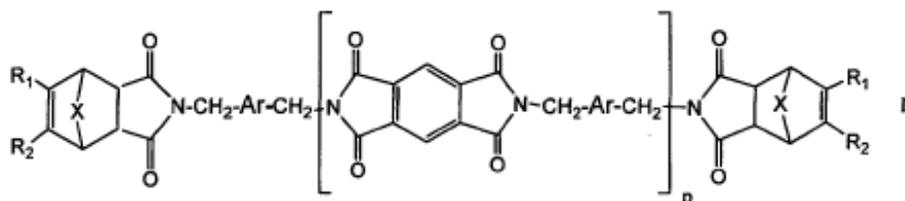
en donde Ar es una porción o-, m- ó p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o un resto de porción naftaleno; R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

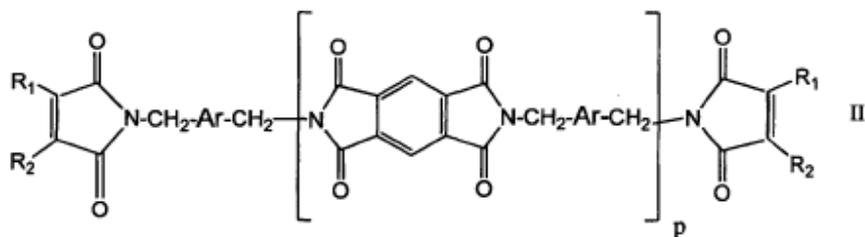
- 5 hidrógeno, alquilo, alqueniilo, y arilo; X es O, ó -(CH₂)_n; n=0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2; y al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, el metal está presente en la composición en una cantidad desde aproximadamente 10 a aproximadamente 400 ppm, en donde dicho compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición.
- 10 [0007]En otro aspecto, la presente invención proporciona una pared de un envase que comprende al menos una capa, la capa comprende una composición, la composición comprende: un polímero base; al menos un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula I ó II



- 15 en donde Ar es un resto de o-, m-, ó p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o una porción de naftaleno; R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alqueniilo, y arilo; X es O, ó -(CH₂)_n; n = 0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2; y al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando el metal presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 ppm, en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición.
- 20

- 25 [0008]En aún otro aspecto, la presente invención proporciona un método para el envasado de un material sensible al oxígeno que comprende: preparar un envase que tiene una pared que comprende al menos una capa, al menos una de las capas comprende una composición, la composición comprende un polímero base; al menos un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula I ó II





en donde Ar es un resto o-, m-, ó p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o una porción de naftaleno; R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alqueniilo, y arilo; X es O, ó - (CH₂)_n; n = 0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2; y al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, el metal está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 ppm, en donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición; introducir al envase el material sensible a oxígeno; y cerrar el envase.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un espectro de RMN de protones de un compuesto de eliminación de oxígeno para utilizar en la presente invención;

La figura 2 es un espectro de RMN de protones de un compuesto de eliminación de oxígeno para utilizar en la presente invención;

La figura 3 es un gráfico que ilustra el rendimiento de eliminación de oxígeno de ciertas realizaciones de la presente invención; y

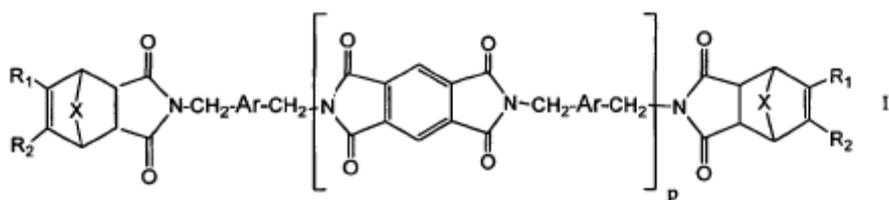
La figura 4 es una gráfica que ilustra el rendimiento de eliminación de oxígeno de ciertas realizaciones de la presente invención.

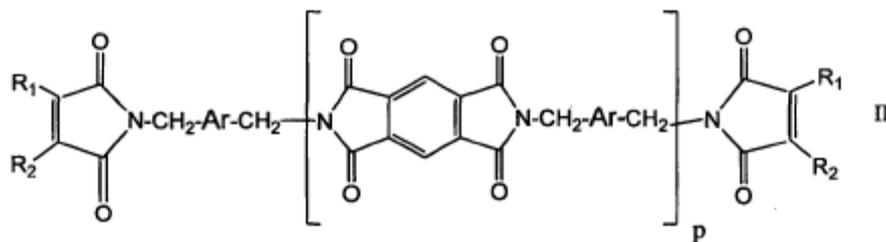
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones que son útiles en la fabricación de envases para materiales sensibles al oxígeno. En algunas realizaciones, la invención se refiere a una composición de polímero de poliéster que comprende un componente orgánico oxidable no polimérico, en donde la composición presenta excelentes propiedades de eliminación de oxígeno así como una excelente claridad (es decir, falta de opacidad superficial) cuando se moldean por soplado, por ejemplo a partir de una preforma en un recipiente monocapa mediante un proceso de moldeo por inyección-estirado-soplado.

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

0012]En ciertas realizaciones preferidas, la invención se refiere a composiciones que contienen un polímero base, un metal de transición en un estado de oxígeno positivo y al menos un componente orgánico no oxidable polimérico presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 en peso presente en la composición y el componente comprende al menos un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula I ó II





5 en donde Ar es un resto de o-, m-, ó p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o una porción de naftaleno; R₁ y R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste de: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo; X es O, ó - (CH₂)_n; n = 0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2.

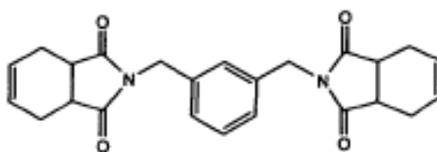
10 Tal y como aquí se utiliza, el término "alquilo" se refiere a una cadena hidrocarburo alifático sustituido o sin sustituir. Los grupos alquilo tienen cadenas lineales y ramificadas. En algunas realizaciones, los alquilos tienen de 1 a 12 átomos de carbono o de 1 a 6 átomos de carbono, a menos que se especifique explícitamente de otra forma. Los grupos alquilo incluyen pero no están limitados a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 1-butilo y t-butilo. Se incluye específicamente en la definición de "alquilo" aquellas cadenas de hidrocarburo alifáticas que están opcionalmente sustituidas.

15 [0015]El término "alquenilo" se define aquí como porción de hidrocarburo bivalente (C₂-C₂₀) de cadena lineal o cadena ramificada derivada de un alcano o alqueno que está mono o poliinsaturado. Estos grupos incluyen aquellos en las configuraciones E ó Z y todas las combinaciones posibles de las configuraciones E y Z. Algunas cadenas de alquileo preferidas tienen 2-7 átomos de carbono.

20 El término "arilo" se define aquí como un resto carbocíclico aromático de hasta 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos de arilo tienen 6-20 átomos de carbono o 6-14 átomos de carbono. Los arilos pueden ser de un solo anillo (monocíclicos) o múltiples anillos (bicíclicos, hasta tres anillos) fusionados en conjunto o enlazados covalentemente. Cualquier posición de anillo conveniente de la porción arilo puede estar unido de manera covalente a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, pero no están limitados a fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo, y acenaftenileno. En algunas realizaciones, fenilo es un arilo preferido. Grupos arilo también pueden sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes.

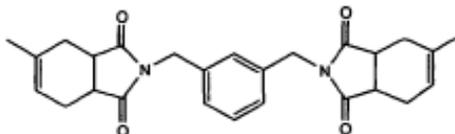
30 [0017]Los sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alquenilo, arilo o heteroarilo, son bien conocidos para expertos en la técnica. Estos sustituyentes incluyen alquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, acetilo, ciano, nitro, glicerilo y carbohidrato, o dos sustituyentes tomados juntos pueden ligarse como un grupo alquileo para formar un anillo.

[0018]En un aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida) ("MXBT"):



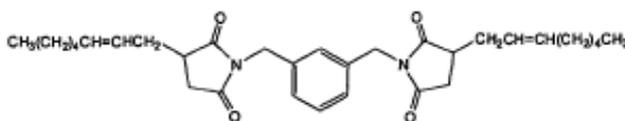
35 MXBT es una especie ejemplar de la fórmula I en donde Ar es un resto m-fenileno, R₁ es H, R₂ es H, y X es - (CH₂)_n, en donde n es 0 y p es 0.

[0020]En todavía en otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida metilo) ("MXBMT"):



40 MXBMT es una especie de ejemplificación de la fórmula I en la que Ar es un resto m-fenileno, R₁ es metilo, R₂ es H, y X es - (CH₂)_n donde n es 0 y p es 0.

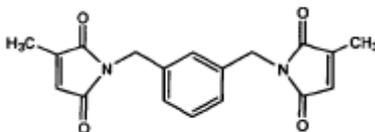
45 [0022]En otro aspecto el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis-(succinimida octenil) ("MXBO"):



MXBO es una especie de ejemplificación de la fórmula II en donde Ar es un resto m-fenileno, R₁ es un grupo alqueno, R₂ es H, y p es 0

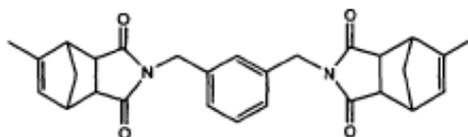
5

[0024]En otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis-citraconimida ("MXBC"):



10 MXBC es una especie de ejemplificación de la fórmula II en donde Ar es un resto m-fenileno, R₁ es un grupo alquilo, R₂ es H, y p es 0.

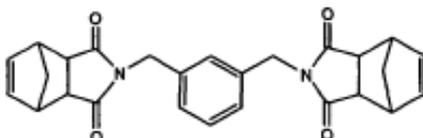
En todavía otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis(metilnadimida) ("MXBMN"):



15

[0027]MXBMN es una especie de ejemplificación de la fórmula I en donde Ar es un resto m-fenileno, R₁ es metilo, R₂ es H, y X es -(CH₂)_n-, donde n es 1 y p es 0.

20 En todavía otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis(nadimida) ("MXBN"):



MXBN es una especie de ejemplificación de la fórmula I en donde Ar es una porción m-fenileno, Ar es un resto m-fenileno, R₁ y R₂ es H, y X es -(CH₂)_n-, donde n es 1 y p es 0.

25 [0030]Las composiciones de la presente invención comprenden un polímero base. Tal y como se utiliza aquí, la expresión "polímero base" se refiere a un componente polímero de un envase de la presente invención que proporciona la estructura y propiedades mecánicas del envase. La expresión "polímero base" es sinónimo con la expresión "polímero estructural", que se utiliza comúnmente en la técnica.

30 [0031]En realizaciones preferidas, el polímero base es un poliéster. En ciertas realizaciones, los polímeros poliéster de la invención son termoplásticos y de esta manera, la forma de las composiciones no se limita y puede incluir una composición en la polimerización en fase de fusión, como un gránulo amorfo, como un polímero de estado sólido, como una partícula semi-cristalina, como una composición de materia en una zona de tratamiento de fusión, como una preforma de botella o en la forma de una botella moldeada por estirado soplado u otros artículos. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es tereftalato de polietileno (PET).

35 [0032]Ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros de polietileno tereftalato y copolímeros modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulativa 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 modificadores de compuesto hidroxilo en una cantidad menor a aproximadamente 60% en moles, o menor que aproximadamente 50% en moles, o menor que aproximadamente 40% en mol, o menor que aproximadamente 15% en moles, o aproximadamente 10% en moles o menor, o aproximadamente 8% en moles o menor (denominados colectivamente por razones de brevedad como "PET") y homopolímeros y copolímeros de polietileno naftalato modificados con una cantidad acumulativa con menos de aproximadamente 15% en moles, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos, de uno o más modificadores de ácido policarboxílico o modificados menos de aproximadamente 60% en moles o menos de

aproximadamente 50% en mol, o aproximadamente 40% en mol o menos, o aproximadamente 15% en moles o menos, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos de uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo (denominados colectivamente como "PEN"), y mezclas de PET y PEN. Un modificador compuesto de ácido policarboxílico o compuesto hidroxilo es un compuesto diferente al compuesto contenido en una cantidad de al menos aproximadamente 85% en moles. El polímero de poliéster preferido es tereftalato de polialquileno, y el más preferido es el PET.

[0033]En algunas realizaciones, el polímero poliéster contiene al menos aproximadamente 90% en moles de unidades repetitivas de tereftalato de etileno, y en otras realizaciones al menos aproximadamente 92% en moles, y todavía en otras realizaciones, o al menos aproximadamente 94% en moles, con base en los moles de todas las unidades repetitivas en los polímeros de poliéster.

[0034]Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, 2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalennaftalen-2,6-dicarboxílico, o sus mezclas, el o los componentes de ácido policarboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más ácidos policarboxílicos modificadores adicionales. Tales modificadores adicionales de ácidos policarboxílicos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que de preferencia tienen aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos de que de preferencia tiene aproximadamente 8 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como uno o varios componentes ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y semejantes, con ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, y ácido ciclohexanodicarboxílico que son más preferidos. Se debe entender que el uso de anhídridos ésteres de ácidos correspondientes, y cloruros de ácido de estos ácidos se incluye en el término "ácido policarboxílico". También es posible que los ácidos policarboxílicos trifuncionales y de orden superior modifiquen el poliéster.

[0035]El componente hidroxilo se elabora a partir de compuestos que contienen 2 o más grupos hidroxilo capaces de reaccionar con un grupo de ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, grupos hidroxilo preferidos contienen 2 ó 3 grupos hidroxilo. Ciertas realizaciones preferidas, tienen 2 grupos hidroxilo. Estos compuestos hidroxilo incluyen C₂-C₄ alcanodiolos, tales como etilenglicol, propanodiol, y butanodiol, entre los cuales el etilenglicol es más preferido para aplicaciones en envases. Además de estos dioles, otros componentes de compuesto hidroxilo modificador pueden incluir dioles tales como dioles cicloalifáticos que de preferencia tienen 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que de preferencia tienen aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Ejemplos de estos dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1, 4-ciclohexanodimetanol; propano-1, 3-diol y butano-1, 4-diol (que se consideran dioles modificadores si los residuos de etilenglicol están presentes en el polímero en una cantidad de al menos 85% moles con base en los moles de todos los residuos de compuesto hidroxilo); pentano-1, 5-diol; hexano-1, 6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); neopentilglicol; 2-metilpentanodiol(1,(1,4)); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietil propano-diol-(1,3); hexanodiol- (1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi) -benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxil-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Típicamente, poliésteres tales como tereftalato de polietileno se elaboran al reaccionar glicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o éster de dimetilo para producir un monómero éster y/u oligómeros, que después son policondensados para producir el poliéster.

[0036]En algunas realizaciones preferidas, modificadores, modificadores incluyen ácido isoftálico, ácido naftalénico dicarboxílico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, 1,4- ciclohexano dirnetanol, y dietilenglicol. La cantidad del polímero de poliéster en la composición de polímero poliéster formulada oscila en el intervalo de aproximadamente mayor que 50,0% en peso o desde aproximadamente 80,0% en peso o desde aproximadamente 90,0% en peso o desde aproximadamente 95,0% en peso o desde aproximadamente 96,0% en peso o desde aproximadamente 97% en peso y hasta aproximadamente 99,90% en peso, con base en el peso combinado de todos los polímeros poliéster y todos los polímeros de poliamida. Las composiciones de polímeros de poliéster formuladas pueden también incluir mezclas de composiciones de polímeros de poliéster formuladas con otros polímeros termoplásticos tales como poli carbonato. En algunas realizaciones preferidas, el poliéster comprende una mayoría de la composición de las invenciones 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, con base 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 puede encontrarse en las bandejas para almacenamiento de alimentos en frío).

[0037]Las composiciones de poliéster se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica, suficientes para efectuar esterificación y policondensación. Procesos de fabricación en fase de fusión de poliéster incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en la presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido por de policondensación en el prepolímero y zonas de acabado en la presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster usualmente en la presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido por

prepolimerización y acabado en la presencia de un catalizador de policondensación y cada uno puede opcionalmente ser de estado sólido de acuerdo con métodos conocidos.

[0038]Otros polímeros base pueden emplearse con la presente invención. Un ejemplo es polipropileno.

El metal de transición utilizado en las presentes composiciones es un metal en el estado de oxidación positivo. Habrá de notarse que se contempla que uno o más de estos metales puede emplearse. El metal de transición funciona para catalizar o promover la oxidación del componente oxidable orgánico (es decir la reacción del componente oxidable orgánico con oxígeno molecular).

[0040]El metal de transición puede ser seleccionado de la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla Periódica. El metal puede ser Rh, Ru, o uno de los elementos en la serie de Sc a Zn (es decir, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). En algunas realizaciones, se añade cobalto en el estado de oxidación +2 ó +3. En algunas realizaciones, se prefiere el uso de cobalto en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, se utiliza cobre en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, se utiliza rodio en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, puede también agregarse zinc a la composición. Compuestos de zinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

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

[0042]En algunas realizaciones, los niveles de metal de al menos aproximadamente 10 ppm, o al menos aproximadamente 50 ppm, o al menos aproximadamente 100 ppm, pueden lograr niveles de eliminación de oxígeno convenientes. La cantidad exacta de metal de transición utilizado en una aplicación puede ser determinada por pruebas que están bien dentro del nivel de una persona con destreza en la especialidad. En algunas realizaciones que involucran aplicaciones de pared (en oposición a aplicaciones de lote maestro, en donde se emplea más catalizador), se prefiere mantener el nivel de metal por debajo de aproximadamente 300 ppm y en otras realizaciones de preferencia inferior a aproximadamente 250 ppm. En las composiciones de lote maestro, el nivel de metal de transición puede estar en el intervalo desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el intervalo es de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 5.000 ppm.

[0043]El metal o metales de transición pueden añadirse puros o en un portador (tal como líquido o cera) a un extrusor u otro dispositivo para producir el artículo, o el metal también puede estar presente en un concentrado o portador con el componente orgánico oxidable, en un concentrado o portador con un polímero base o en un concentrado portador con una mezcla de componente orgánico oxidable/polímero base. Alternativamente, al menos una porción del metal de transición puede añadirse como un catalizador de polimerización a la reacción de fase de fusión para elaborar el polímero base (un polímero poliéster en algunas realizaciones) y estar presente como metales residuales cuando el polímero se alimenta a la zona de fusión (por ejemplo la zona de moldeo por inyección o extrusión) para producir el artículo tal como una preforma u hoja o lámina. Es conveniente que la adición de un metal de transición no aumente sustancialmente la viscosidad intrínseca (IV = Intrinsic Viscosity) del metal en la zona de procesamiento de metal. De esta manera, metal o metales de transición pueden agregarse en dos o más etapas, tal como una vez durante la fase de fusión para la producción del polímero de poliéster y de nuevo una vez más a la zona de fusión para producir el artículo.

Las cantidades de los componentes utilizados en las formulaciones de eliminación de oxígeno de la presente invención pueden afectar el uso y efectividad de esta composición. De esta manera, las cantidades de polímero base, catalizador de metal de transición, antioxidante, diluyentes poliméricos, aditivos, etc., pueden variar dependiendo del artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, la función primaria del componente oxidable orgánico de las fórmulas I o II anteriormente descritas, es reaccionar en forma irreversible con oxígeno durante el proceso de eliminación, mientras que una función primaria del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. De esta manera, en una gran medida, la cantidad del componente oxidable orgánico presente afecta la capacidad de eliminación de oxígeno de la composición, es decir la cantidad de oxígeno que puede consumir la composición, mientras que la cantidad de catalizador de metal de transición afecta la velocidad a la cual el oxígeno se consume así como el periodo de inducción.

[0045]La composición eliminadora de oxígeno de la presente invención puede incorporarse en artículos de envasado que tienen diversas formas. Artículos convenientes incluyen pero no están limitados a películas flexibles, bolsas flexibles, bolsas, envases rígidos y semirrígidos, tales como botellas (por ejemplo botellas de PET) o latas de metal, o sus combinaciones.

Las películas y bolsas flexibles comunes incluyen aquellas empleadas para empacar diversos ítems de alimentos y pueden elaborarse con una o una multiplicidad de capas para formar el material de envase tipo bolsa o película total. La composición eliminadora de oxígeno de la presente invención puede emplearse en una, algunas o todas

las capas de este material de envase.

5 [0047] Artículos rígidos o semirrígidos típicos incluyen envases de plástico, papel o cartón, tales como aquellos utilizados para jugos, refrescos, así como tasas o bandejas termoformadas, que normalmente tienen espesor en el intervalo desde 100 a 1000 micrómetros. Las paredes de estos artículos pueden comprender capas sencillas o múltiples de materiales. Los artículos también pueden tomar la forma de una botella o lata de metal o una tapa tipo corona, tapón, forro de chapa o tapa, plastisol o envase. La composición eliminadora del oxígeno de la presente invención puede emplearse como una capa integral o porción de, o como un revestimiento o forro interno o externo del artículo de envase rígido o semirrígido formado. Como un forro, la composición eliminadora de oxígeno puede extrudirse como una película sobre el propio artículo rígido, por ejemplo en revestimiento de co-extrusión, recubrimiento por extrusión, o proceso de laminación por extrusión, para a fin de formar el forro in situ durante producción del artículo; o en forma alterna puede ser adherida por calor y/o presión, mediante adhesivo, por cualquier otro método conveniente a una superficie exterior del artículo después de que el artículo se ha producido.

10
15 [0048] En una realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención, es decir un polímero base, un metal de transición en un estado de oxígeno positivo y al menos un componente orgánico oxidable no polimérico que tiene la estructura de la fórmula I o II, puede emplearse para formar una botella de monocapa. En otra realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención puede formar una capa de una botella de múltiples capas en donde la capa comprende la composición de la presente invención que comprende desde al menos 1% y típicamente de 2 a 6% de un compuesto que tiene la estructura de la fórmula I o II.

20
25 Además de los artículos aplicables para el envasado de alimentos y bebidas, con la presente invención también pueden beneficiarse artículos para empacar otros productos sensibles al oxígeno. Estos productos pueden incluir productos farmacéuticos, productos médicos sensibles al oxígeno, metales corroíbles o productos, dispositivos electrónicos y similares.

30 [0050] La composición también puede incluir otros componentes tales como pigmentos, cargas, adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desencofrantes o desmoldantes, estabilizantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, agentes nucleantes tales como polietileno y polipropileno, estabilizadores de fosfito y colorantes. Otros componentes adicionales son bien conocidos por expertos en la técnica y pueden agregarse a la composición existente siempre que no impacten en forma negativa el desempeño de las composiciones. Típicamente, la cantidad total de estos componentes será menos que aproximadamente 10% en peso respecto a toda la composición. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es menor que aproximadamente 5% en peso respecto a la composición total.

35
40 [0051] Un aditivo común utilizado en la fabricación de composiciones de polímeros de poliéster utilizados para producir botellas moldeadas por estirado-soplado es un aditivo de recalentado debido a que las preformas elaboradas de la composición deben recalentarse antes de volver a entrar al molde para moldeo con estiramiento en una botella. Puede emplearse cualquiera de los aditivos de recalentado convencionales, estos aditivos incluyen diversas formas de partículas negras, por ejemplo negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vítreo, y carburo de silicio; las partículas grises tales como antimonio, y otros aditivos de recalentamiento tales como las sílices, óxido de hierro rojo y así en adelante.

45 [0052] En muchas aplicaciones, no sólo los contenidos del envase son sensibles al ingreso de oxígeno, los contenidos también pueden verse afectados por luz UV. Los jugos de frutas y productos farmacéuticos son dos ejemplos de estos contenidos. De acuerdo con esto, en algunas realizaciones, es conveniente incorporar en la composición de poliéster cualquiera de los compuestos absorbentes de UV conocidos, en cantidades efectivas para proteger los contenidos envasados.

50
55 Las presentes composiciones pueden elaborarse mediante la mezcla de un polímero base (PET, por ejemplo) con el componente orgánico oxidable y la composición de metal de transición. Estas composiciones pueden elaborarse por cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica. En ciertas realizaciones, algo o parte del metal de transición puede existir en el polímero base antes de mezclarlo. Este metal residual por ejemplo puede existir del proceso de fabricación del polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base, el componente orgánico oxidable y el metal de transición se preparan por mezclados en tambor en una tolva. Otros ingredientes opcionales pueden agregarse durante este proceso de mezclados o agregarse a la mezcla después de mezclados anteriormente mencionado o a un componente s individual antes de la etapa de mezclados anteriormente mencionada.

60 [0054] La presente composición también puede elaborarse al mediante la adición de cada ingrediente por separado y mezclando los ingredientes de masa fundida antes de procesar la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones, la mezcla puede hacerse justo antes de la zona de proceso de la masa fundida. En otras realizaciones, uno o más ingredientes se pueden mezclar previamente en una etapa separada antes de reunir todos los ingredientes.

65 En algunas realizaciones, la invención se refiere al uso de las composiciones aquí descritas como un componente

de una pared que se utiliza en un envase para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad de eliminación necesaria de un paquete en general deberá ser mayor para paredes que tienen una mayor permeancia en la ausencia de aditivos de eliminación. De acuerdo con esto, es más difícil de lograr un buen efecto con el empleo de materiales de permeabilidad inherentemente superiores.

5

[0056]La pared puede ser rígida, una lámina flexible, o una película colgante. Puede ser homogénea o un laminado o revestido con otros polímeros. Si es laminado o revestido, entonces la propiedad de eliminación puede residir en una capa de la pared de la cual la permeabilidad es relativamente elevada en la ausencia de eliminación y que sola no se desempeñará en forma muy satisfactoria pero que se desempeña en forma satisfactoria en combinación con una o más otras capas que tienen una permeabilidad relativamente baja pero propiedades de eliminación de oxígeno despreciables o insuficientes. Una sola de estas capas puede emplearse en el exterior del envase ya que este es el lado del cual el oxígeno primordialmente sale cuando el envase se llena y sella. Sin embargo, esta capa a cualquier lado de la capa de eliminación reducirá el consumo de la capacidad de eliminación antes de llenar y sellar.

10

15

[0057]Cuando se utilizan composiciones de la presente invención en una pared o como una capa de una pared, la permeabilidad de la composición para el oxígeno ventajosamente no es mayor que aproximadamente 3,0 o aproximadamente 1,7, ó aproximadamente 0,7, ó aproximadamente 0,2, ó aproximadamente 0,03 cm³/mm/(m² atm día). La permeabilidad de la composición que se proporciona por la presente invención, ventajosamente no es más que aproximadamente tres cuartas partes de aquella en la ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es más que aproximadamente la mitad, un décimo en ciertas realizaciones, un vigésimo quinto en otras realizaciones, y no más de una centésima en aún otras realizaciones de aquel en la ausencia de las propiedades de eliminación de oxígeno. La permeabilidad en la ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno ventajosamente no es mayor que aproximadamente 17 cm³ mm/(m² atm día), o aproximadamente 10, y o aproximadamente 6. Un efecto particularmente bueno puede lograrse para estas permeabilidades en el intervalo desde aproximadamente 0,5, o aproximadamente 1,0, a 10, o aproximadamente 6,0, cm³mm/(m² día atm). La medición de la permeación de oxígeno puede realizarse por un persona con destreza ordinaria en la técnica empleando instrumentación de permeación de oxígeno (OTR) tal como por ejemplo, instrumentos OX-TRAN® disponibles de MOCON, Inc. (Minneapolis, MN).

20

25

30

[0058]En otro aspecto, la presente composición puede utilizarse como lote maestro para mezclar con un polímero o un componente que contiene polímero. En estas composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición, será superior para permitir que el producto mezclado final tenga cantidades convenientes de estos componentes. El lote maestro también puede contener una cantidad del polímero con la cual se va a mezclar el lote maestro. En otras realizaciones, el lote maestro puede contener un polímero que es compatible con el polímero con el que se mezcla el lote maestro.

35

[0059]En otro aspecto, las composiciones de la presente invención pueden emplearse para formar una capa de una pared que primordialmente proporciona eliminación de oxígeno (otra capa de polímero incluye proporcionar una barrera de gas sin eliminación significativa), o como un eliminador de espacio superior (circunscrito completamente, junto con los contenidos del envase, por una pared de envase). Estas técnicas son bien conocidas por los expertos en la técnica.

40

El periodo de tiempo durante el cual se mantiene la permeabilidad, puede ampliarse al almacenar los artículos en envases sellados o bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno antes de utilizar con materiales sensibles al oxígeno.

45

[0061]En otro aspecto, la invención proporciona un envase, ya sea rígido, semi-rígido, plegable, con tapa o flexible o una combinación de estos, que comprende una pared como se forma a partir de las composiciones aquí descritas. Estos paquetes o envases pueden formarse por métodos bien conocidos por aquellos expertos en la técnica.

50

Entre las técnicas que pueden emplearse para producir artículos están en general el moldeado, el moldeado por inyección, moldeado por soplado y estirado, extrusión, termoformado, moldeado por soplado y extrusión y (específicamente para estructuras multicapa) co-extrusión y laminación utilizando capas de enlace adhesivo. Orientación, por ejemplo por moldeado por soplado y estirado del polímero es especialmente atractiva con poliésteres de ftalato debido a las conocidas ventajas mecánicas que resultan.

55

[0063]La zona de procesamiento de fusión para producir el artículo puede operarse bajo condiciones usuales efectivas para elaborar los artículos pretendidos, tales como preformas, botellas, bandejas, y otros artículos mencionados a continuación. En una realización, estas condiciones son efectivas para procesar la fusión sin incrementar substancialmente la IV de la fusión y que son ineficaces para promover reacciones de transesterificación. En algunas realizaciones preferidas, condiciones de operación convenientes efectivas para establecer una mezcla física del polímero de poliéster, componente orgánico oxidable y metal de transición, son temperaturas en la zona de procesamiento de fusión dentro de un intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 300°C en un ciclo total de tiempo menor de aproximadamente 6 minutos, y típicamente sin la

60

65

aplicación de vacío y bajo una presión positiva en el intervalo desde aproximadamente 0 psig aproximadamente 900 psig. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia de la fusión en el husillo puede variar aproximadamente desde 1 a aproximadamente 4 minutos.

5 [0064]Artículos específicos incluyen preformas, envases y películas para el embalaje de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos para el cuidado personal, en donde se requiere una alta barrera al oxígeno. Ejemplos de envases para bebidas son las botellas para contener agua y refrescos carbonatados, y la invención es particularmente útil en aplicaciones de botellas que contienen jugos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida en donde el oxígeno afecta de manera perjudicialmente el sabor, la fragancia, el rendimiento (previene la degradación de vitaminas), o el color de la bebida. Las composiciones de la presente invención también son particularmente útiles como una lámina para termoformar en paquetes o envases rígidos y películas para estructuras flexibles. Paquetes rígidos incluyen bandejas y tapas para alimentos. Ejemplos de aplicaciones para banderas de alimentos incluyen bandejas dobles para el horno, o bandejas para almacenamiento de alimentos en frío, tanto en el envase base como en la tapa (ya sea una tapa termoformada o una película), en donde la frescura de los contenidos alimenticios pueden deteriorarse con el ingreso de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la fabricación de envases para productos cosméticos y envases para dispositivos farmacéuticos o médicos.

20 [0065]Las paredes del envase de la presente invención pueden ser construcciones de una sola capa o de múltiples capas. En algunas realizaciones que utilizan paredes de múltiples capas, las capas exterior e interior pueden ser capas estructurales con una o más capas protectoras que contienen el material para la eliminación de oxígeno colocado entre ellas. En algunas realizaciones, las capas exteriores e interiores comprenden una poliolefina o un poliéster. En ciertas realizaciones, se prefiere el diseño de una sola capa. Esta capa puede tener ventajas en la simplicidad de fabricación y costes.

25 En la presente descripción y en las reivindicaciones siguientes, se hará referencia a una serie de términos, que se definirán para que tengan los siguientes significados:

30 [0067]Tal y como se utiliza en este documento, la frase "que tiene la fórmula" o "que tiene la estructura" no se pretende que sea limitante y se utiliza de la misma manera que el término "que comprende" se emplea comúnmente. El término "seleccionada independientemente de" se utiliza aquí para indicar que los elementos enumerados, por ejemplo grupos R o similares pueden ser idénticos o diferentes.

35 [0068]Tal y como se utiliza en este documento, los términos "un", "una", "el/la" y similares, se refieren tanto al singular como al plural a menos de que por el contexto se indique claramente lo contrario. "Una botella", por ejemplo se refiere a una única botella o a más de una botella.

40 [0069]También tal y como se utiliza aquí, la descripción de una o más etapas del método no impide la presencia de etapas de métodos adicionales antes o después de las etapas citadas combinadas. Etapas adicionales también pueden ser pasos intermedios a aquellas descritas. Además, se entiende que las inscripciones en las etapas de proceso o ingredientes, es un medio conveniente para la identificación de actividades o ingredientes discretos y las inscripciones indicadas pueden disponerse en cualquier secuencia.

45 [0070]Cuando se presenta un intervalo de números en la presente solicitud, se entiende que el intervalo incluye todos números los enteros y sus fracciones entre los límites del intervalo establecido. Un intervalo de números incluye expresamente números menores que aquellos establecidos en los extremos y aquellos en el intermedio establecidos en los criterios de valoración. Por ejemplo un intervalo de 1-3, incluye los números enteros uno, dos y tres así como cualquier fracción que exista entre estos números enteros.

50 Tal y como se utiliza en este documento, "lote maestro" se refiere a una mezcla de polímero base, el componente orgánico oxidable y el metal de transición que se diluye, típicamente con al menos un polímero base adicional, antes de formar un artículo. Como tal, las concentraciones del componente orgánico oxidable y el metal de transición son superiores al artículo formado.

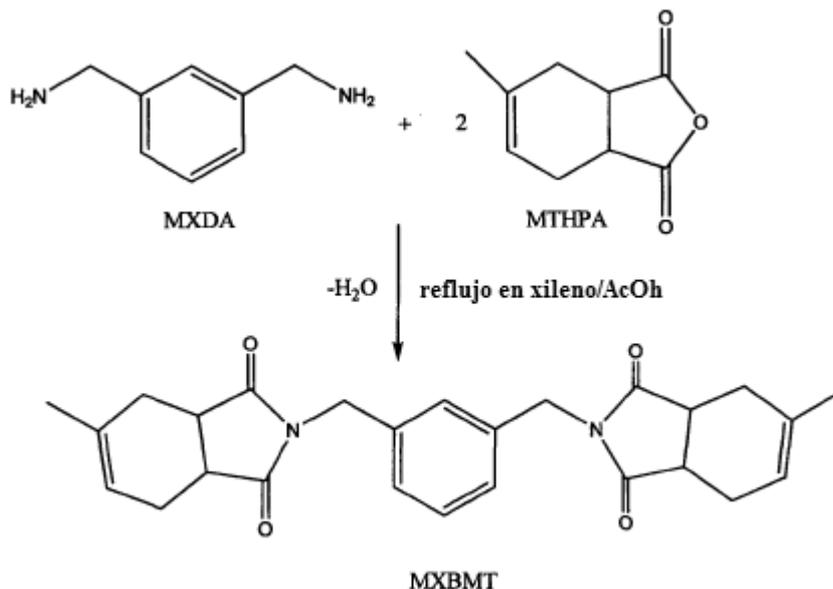
55 [0072]Se incluyen los siguientes ejemplos para demostrar realizaciones preferidas de la invención con respecto a la síntesis de las moléculas y el uso de las moléculas para eliminar oxígeno, así como productos que contienen estos depuradores. Se debe apreciar por aquellos expertos en la técnica, que técnicas descritas en los ejemplos siguientes representan técnicas descubiertas por los inventores para funcionar bien en la práctica de la invención, y por lo tanto se pueden considerar que constituyen modos preferidos para su práctica. Sin embargo, los expertos en la técnica deberían, a la luz de la presente descripción, reconocer que pueden hacerse muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y aún así todavía obtener un resultado parecido o similar sin apartarse del alcance de la invención.

65 Se proporcionan los siguientes ejemplos con el propósito de ilustrar adicionalmente la presente invención pero no se pretende que limiten la misma.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis y evaluación de la eliminación de oxígeno de MXBMT

5



10 0075] Se carga una mezcla de xileno (1,5 L) y ácido acético glacial (1,5 L) en un recipiente de reacción de 5 L
 equipado con un montaje de condensador de reflujo tipo Dean-Stark Trap y un agitador mecánico (un Dean Stark
 Trap es un dispositivo de laboratorio eficiente utilizado para eliminar continuamente el agua que se produce
 durante una reacción como un subproducto y llevar la reacción hasta su finalización). Al anterior reactor de 5 L que
 contiene la mezcla de disolvente, se le añade gradualmente con agitación, 518,5 gramos (3,12 moles) de anhídrido
 15 tetrahidroftálico de metilo (disponible con el nombre comercial de ECA1000 de Dixie Chemical Company Inc.,
 Houston, TX, EE.UU.). La mezcla de reacción se calentó gradualmente a 100-120°C mientras se agitaba. Después
 a la solución caliente resultante se le agregan 215,4 gramos (1,56 moles) de diamina de m-xilileno (de Sigma-
 Aldrich) gradualmente a una velocidad tal que el reflujo se mantiene bajo control. Durante la adición, comienza a
 tener lugar una reacción y el agua formada como un sub producto comienza a recogerse y se separa como una
 20 capa densa de la mezcla de xileno/ ácido acético condensado en el Dean Stark Trap.

[0076] Durante la adición de diamina de m-xilileno, que se lleva a cabo durante un periodo de 30 minutos, la
 mezcla de reacción permanece clara a esta temperatura sin que se formen suspensiones visibles. El reflujo de la
 mezcla de reacción continúa por un periodo adicional de 4 horas. Durante este periodo el agua, formada como sub
 25 producto de la reacción, se recoge continuamente como una capa inferior en el aparato Dean-Stark y se drena
 periódicamente tanto como sea necesario. Se supervisa la finalización de la reacción completa al probar una
 pequeña muestra de la mezcla de reacción con cromatografía de capa fina (TLC del inglés *Thin Layer
 Chromatography*). Al final del periodo de reflujo de 4 horas, el análisis TLC de la mezcla de reacción bruta mostró
 que la reacción estaba esencialmente terminada.

30 [0077] El disolvente (mezcla de xileno/ácido acético) a partir de la mezcla de reacción después se retira por
 destilación a presión reducida y el producto de reacción en bruto se disuelve en cloruro de metileno, se lava
 sucesivamente con una solución acuosa de HCl 1 N, solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y agua. A
 continuación, la solución de cloruro de metileno resultante se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se concentra por
 35 evaporación del disolvente y se purifica a través de una columna de gel de sílice. Al producto después se le aplica
 vacío para eliminar todo el cloruro de metileno residual a fin de aislar 560 gramos de producto puro en forma de un
 aceite/gel viscoso y espeso. Como se muestra en la figura 1, RMN de protón confirmó la estructura y pureza del
 producto.

40 [0078] Para ilustrar su capacidad de eliminación de oxígeno, una muestra de MXBMT (15 g) se colocó en un gran
 vial/frasco con un gran espacio superior (932 ml) al cual se le añadió una mezcla de neodecanoato de cobalto
 (2500 ppm) y n-hidroxifitalimida (1000 ppm) como catalizador y cocatalizador respectivamente. El frasco se selló
 con una tapa que contiene un septo de caucho y se mantuvo en un horno a aproximadamente 75°C - 83°C. El
 contenido de oxígeno en el frasco se midió periódicamente mediante la retirada de una muestra de gas con una
 45 jeringa y al analizarlo con un equipo analizador de oxígeno de espacio superior MOCON (disponible en MOCON
 Modern Controls, Minneapolis, Minn.). Después de una medición de su contenido de oxígeno inicial, las

mediciones posteriores supervisan la disminución en contenido de oxígeno debido a la eliminación de oxígeno durante un periodo de varios días. Los datos de este ejemplo se citan en la Tabla 1.

5

Tabla 1: Datos de eliminación de Oxígeno MXBMT

# Días →	0	1	2	8
% de contenido de oxígeno en el frasco	20,1	15,9	15,8	10,9
Nota: Después de 7 días se inyectó en el frasco una pequeña cantidad de agua (0,2 g)				

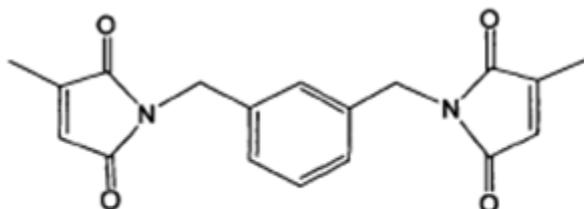
10

[0079] Los datos anteriores ilustran que MXBMT es capaz de eliminar el oxígeno del aire contenido en el frasco agotando el contenido de oxígeno de 20,1% a 10,9% en 8 días.

Ejemplo 2: MXBC como un eliminador de oxígeno

15

[0080] Este ejemplo ilustra el uso de m-xilileno bis(citraconimida) (MXBC) también conocido como 1,3-bis(citraconimidometil) benceno (CAS#119462-56-5), como un novedoso aditivo eliminador de oxígeno en PET. La estructura de MXBC es:



m-xilileno-bis(citraconimida)

20

[0081] El MXBC está comercialmente disponible en Flexsys EE.UU., con el nombre comercial de Perkalink 900, un producto químico de caucho.

25

Se mezclaron por agitación seca, 99 partes en peso de gránulos de PET, en un tambor con 1 parte de MXBC y 2500 ppm de polvo de neodecanoato de cobalto. La mezcla formulada se moldeó directamente en la máquina de molde por inyección en placas rectangulares de 15,9 cm de largo por 4,4 cm de ancho que tienen cinco secciones iguales con aumento de espesor en forma creciente de 2 mm, 1,8 mm, 2,5 mm, 3,3 mm y 4 mm. Las placas se ensayaron para la eliminación de oxígeno al colocarlas (típicamente 7) en un frasco de vidrio de 32 onzas que contiene una onza de agua. El frasco se cerró con una tapa para tarros de conserva que tiene septo de goma. El contenido de oxígeno en el frasco se midió periódicamente al insertar una aguja de jeringa a través del septo, retirando una muestra de gas y analizándola en un equipo analizador de oxígeno de espacio superior Mocan (disponible en MOCAN Modern Controls, Minneapolis, Minn.). Después de una medición de contenido de oxígeno inicial, las mediciones posteriores muestran la disminución en el contenido de oxígeno debido a la eliminación de oxígeno durante un periodo de varios días. Los datos de este ejemplo se citan en la Tabla 2 y muestran una disminución en el contenido de oxígeno en el frasco que contiene las placas, ilustrando así su rendimiento en la eliminación de oxígeno.

35

Tabla 2: Datos de eliminación de Oxígeno MXBC

40

# Días →	0	3	6	10	17	24
% de contenido de oxígeno en el frasco	20,4	20	19,9	19,1	18,4	18,9

45

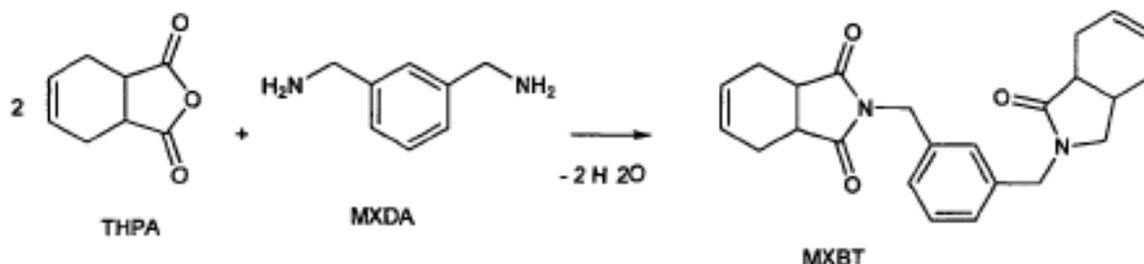
Ejemplo 3: Una mezcla de 140 g de m-xilileno-bis(citraconimide), 5,6 g de neodecanoato de cobalto y 6854 g de gránulos de PET, se mezcló en seco en un tambor. La mezcla se utilizó como la capa barrera de una preforma de botella moldeada por inyección de 3 capas. Las preformas de 3 capas se elaboraron por un proceso de co-

inyección secuencial que consta de 2 alimentaciones separadas de la extrusora. En el extrusor de alimentación de PET (extrusor "A" calentado a 260-270°C), una botella comercial de grado PET (0,85 IV PET de M&G) se secó a bajo contenido de humedad <se usó 10 ppm>. En el extrusor de alimentación de resina de barrera (extrusor "B" calentado a 240-260°C), la mezcla de PET que contiene en el eliminador de oxígeno (MXBC) y neodecanoato de cobalto, se alimenta el extrusor. Las dos masas fundida de los extrusores A y B se moldearon secuencialmente por inyección utilizando una máquina de moldeo co-inyección 2003 Battenfeld A800/200H/125HC en una preforma para botellas de salsa de tomate con acabado de 30 g de 33 mm de una sola cavidad, para formar una preforma de 3 capas con la capa media del material de mezcla PET barrera que comprende aproximadamente ca. 40% del peso total de la preforma. El tiempo de ciclo para moldeo fue de aproximadamente 30 seg.

[0084] En una segunda etapa, las preformas de múltiples capas anteriormente mencionadas se moldearon por recalentado-soplado-estirado en botellas multicapa. En el presente ejemplo, las botellas se moldearon por estirado soplado en una máquina Sidel SBO-1 que funciona a aproximadamente 800 botellas por hora. En el proceso, las preformas se calentaron normalmente a una temperatura superficial de 99°C antes de la operación de soplado. La temperatura del molde de soplado fue de aproximadamente 12°C. Las presiones de soplado fueron de aproximadamente de 33 bars. Las botellas obtenidas fueron claras y no mostraron mayores fallas de deslaminación en pruebas con un ángulo de caída de 6 pies.

Ejemplo 4: Síntesis de m-xilileno-bis (tetrahidroftalimida) ('MXBT')

[0085]



[0086] A una mezcla de 1,5 litros de xileno y 1,5 litros de ácido acético glacial en un recipiente de reacción de 5 litros equipado con una trampa Dean-Stark, se le añadieron 541 gramos (3,55 moles) de anhídrido tetrahidroftálico (THPA). La mezcla se calentó a 100-120°C. A esta solución caliente se le añadió 242 gramos (1,78 moles) de m-xilileno diamina (MXDA) a una velocidad tal que el reflujo se mantuvo bajo control. Durante la adición, la mezcla de agua/ácido acético empieza a separarse de la mezcla de xileno/ácido acético en la trampa Dean Stark. La adición se realizó durante un periodo total de 30 min. Después de un periodo adicional de 4 horas bajo reflujo, la TLC mostró que la reacción se completó. El solvente después se evaporó a presión reducida y el producto sólido se disolvió en cloruro de metileno, se lavó sucesivamente con HCl 1N, NaHCO₃ sat., agua y después se secó sobre Na₂SO₄. La solución después se concentró y se recrystalizó el producto como un sólido blanco (rendimiento: 550 g). Como se muestra en la figura 2, el protón RMN confirmó la estructura y alta pureza (>99%) de MXBT.

Ejemplos 5 a 11: Medición de Eliminación de Oxígeno y Moldeo por Inyección de Placas de Mezcla PET-MXBT

[0087] Gránulos de PET con grado para botellas comerciales (Heatwave CF746, Eastman) se secaron completamente y después se mezclaron en un tambor con diversos niveles de MXBT (del Ejemplo 4) y neodecanoato de cobalto como catalizador incluyendo un compuesto activador opcional tal como N- hidroxí ftalimida, polietilenglicol diéster de bajo peso molecular (Tegmer 609 de Hallstar) o una polivinilpirrolidona de bajo peso molecular (Luvitek, de BASF). Las composiciones específicas de los ejemplos 5 - 11, se ilustran en la Tabla 3. En cada caso, la mezcla combinada de PET-MXBT se moldeó directamente en una máquina de moldeo por inyección en placas rectangulares de 15,9 cm de largo por 4,4 cm de ancho y que tienen cinco secciones iguales con un aumento de espesor escalonado de 2 mm, 1,8 mm, 2,5 mm, 3,3 mm y 4 mm. Las placas se probaron para la eliminación de oxígeno al colocarlas (típicamente 7) en un frasco de vidrio de 32 onzas que contiene 1 onza de agua. El frasco se cerró con una tapa para tarros de conserva que tiene un septo de goma. El contenido de oxígeno en el frasco se midió periódicamente al insertar una aguja de jeringa a través del septo, retirando una muestra de gas y analizándola en un equipo analizador de oxígeno de espacio superior Mocan (disponible en MOCON Modern Controls, Minneapolis, Minn.). Después de una medición del contenido de oxígeno inicial, las mediciones posteriores muestran la disminución en el contenido de oxígeno debido a la eliminación de oxígeno durante un periodo de varios días. Los datos de eliminación de oxígeno como se muestran en las figuras 3 y 4 ilustran claramente el excelente desempeño de eliminación de oxígeno de MXBT en la matriz PET en comparación con el control de PET.

Tabla 3: Composiciones de Mezclas PET-MXBT para Pruebas de Eliminación de Oxígeno y Moldeo de Placa

Ejemplo	Composición de Moldeado de Placa	Prueba de Eliminación Temperatura (°C)
5	PET + 3%MXBT + 0,1% CoNeo +0,5%NHPI	50
6	PET + 3% MXBT + 0,1% CoNeo +1% PVP	50
7	PET + 6%MXBT + 0,1% CoNeo + 0,5%NHPI	50
8	PET +6%MXBT + 0,1%CoNeo + 1% PVP	50
9	PET +4%MXBT + 0,1% CoNeo	38
10	PET +4%MXBT + 0,1% CoNeo + 1%Tegmer 609	38
11	PET +4%MXBT +0,1% CoNeo + 0,3%NHPI	38

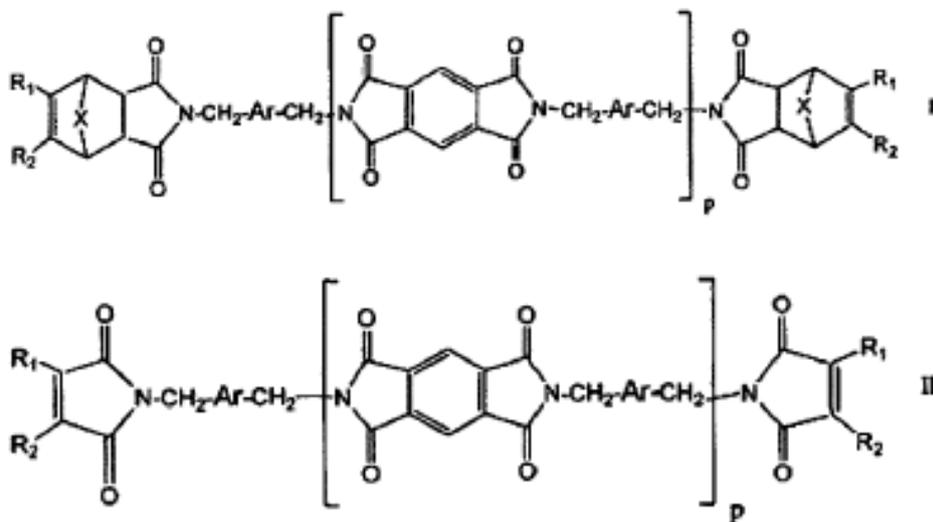
5

10 [0088]Los ejemplos anteriores y la descripción de las realizaciones preferentes se deben entender como ilustrativas, en vez de limitantes de la presente invención tal y como se define en las reivindicaciones. Como se apreciará fácilmente, numerosas variaciones y combinaciones de las características establecidas anteriormente, pueden utilizarse sin apartarse de la presente invención tal y como se establece en las reivindicaciones. Estas variaciones no habrán de considerarse como una separación del alcance de la invención, y todas estas variaciones están destinadas a ser incluidas dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 a) un polímero base;
 b) al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico que tiene la estructura de la Fórmula I ó II



10 en donde:

Ar es o-, m-, ó un resto de p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o un resto de naftaleno;

15 R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alqueniilo, y arilo;

X es O ó, -(CH₂)_n-; y

20 n = 0, 1, ó 2;

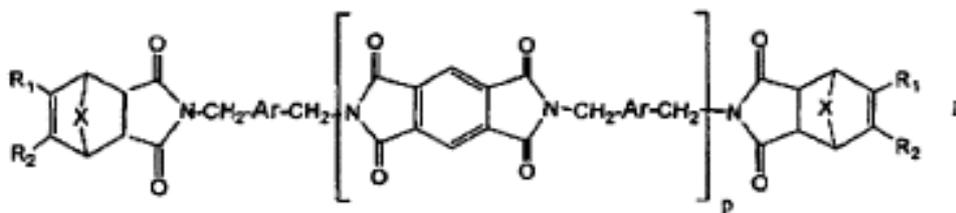
p = 0, 1, ó 2; y

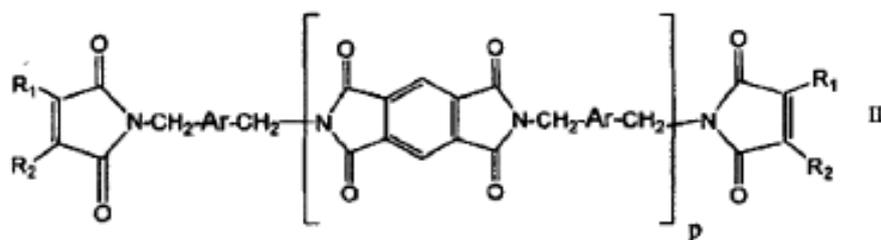
25 c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando dicho metal presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 ppm,

en el que dicho compuesto está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

30 2. Pared para envase que comprende al menos una capa, dicha capa comprende una composición de conformidad con la reivindicación 1, comprendiendo dicha composición:

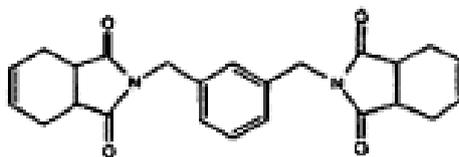
- a) un polímero base;
 35 b) al menos un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula I ó II



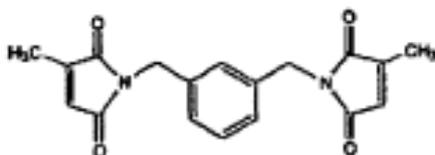


en donde:

- 5 Ar es un resto de o-, m-, ó, p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o un resto de naftaleno;
- R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo; y
- 10 X es O ó, -(CH₂)_n-; y
- n = 0,1, ó 2;
- 15 p = 0, 1, ó 2; y
- c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando el metal presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm,
- 20 en el que dicho compuesto está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.
3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque al menos un metal de transición es cobalto; dicho metal de transición comprende además zinc.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque dicho polímero base comprende un polímero de poliéster; preferiblemente el polímero de poliéster es tereftalato de polietileno.
5. La composición de la reivindicación 1 ó 2 caracterizada porque el compuesto está presente en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición; preferiblemente el compuesto está presente en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición; más preferiblemente, el compuesto está presente en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso basado en el peso de la composición.
- 30 6. La composición de la reivindicación 1 ó 2 caracterizada porque la concentración de metal de transición es de 30 a 150 ppm.
- 35 7. La composición de la reivindicación 1 ó 2 caracterizada porque el compuesto orgánico oxidable no polimérico es m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida):

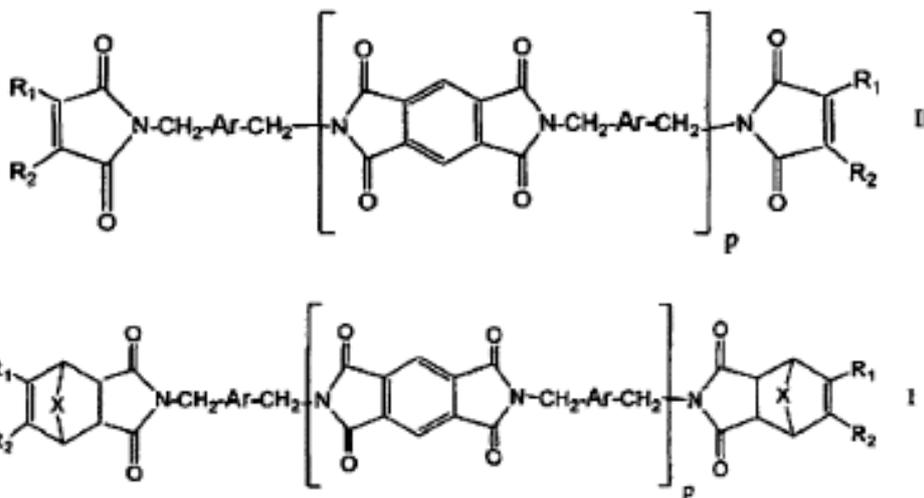


- 40 8. La composición de la reivindicación 1 caracterizada porque el compuesto orgánico oxidable no polimérico es m-xilileno-bis-citraconimida:



9. Método para el envasado de un material sensible al oxígeno que comprende:

(a) la preparación de un envase que tiene una pared que comprende al menos una capa, al menos una de dichas capas comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicha composición un polímero base; al menos un compuesto que tiene la estructura de Fórmula I ó II



en donde:

Ar es un resto de o-, m-, ó de p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o un resto de naftaleno;

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo; y X es O, ó -(CH₂)_n-; n = 0, 1, ó 2; p = 0, 1, ó 2; y al menos un metal de transición en un estado de oxidación positiva, estando el metal presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm, en el que dicho compuesto está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

(b) la introducción de dicho material sensible al oxígeno en dicho envase; y

(c) el cerramiento de dicho envase.

10. El método de la reivindicación 9, caracterizado porque al menos el metal de transición es cobalto; preferiblemente dicho metal de transición comprende además zinc.

11. El método de la reivindicación 9, caracterizado porque dicho polímero base comprende un polímero de poliéster; preferiblemente, dicho polímero de poliéster es tereftalato de polietileno.

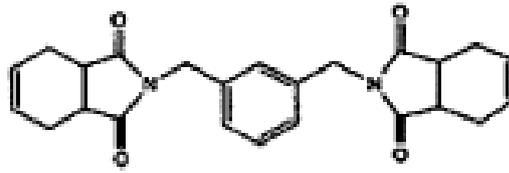
12. El método de la reivindicación 9 caracterizado porque el compuesto está presente en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición; preferiblemente, el compuesto está presente en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición; más preferiblemente, el compuesto está presente en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

13. El método de la reivindicación 9 caracterizado porque la concentración de metal de transición es de 30 a 150 ppm.

14. Una composición que comprende:

a) tereftalato de polietileno;

b) m-xilileno-bis- (tetrahidroftalimida):



5

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

en donde m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida) está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

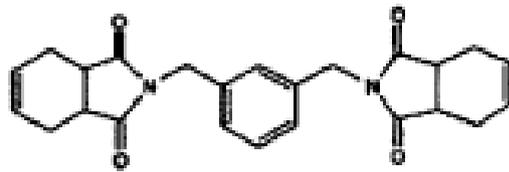
10

15. Pared para envase que comprende al menos una capa, la capa que comprende una composición, dicha composición de conformidad con la reivindicación 1 que comprende:

a) tereftalato de polietileno;

15

b) m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida):



20

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

en el que m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida) está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

25

16. La composición de la reivindicación 8 ó 9, en el que al menos un metal de transición es cobalto preferentemente la concentración de metal de transición es de 30 a 150 ppm.

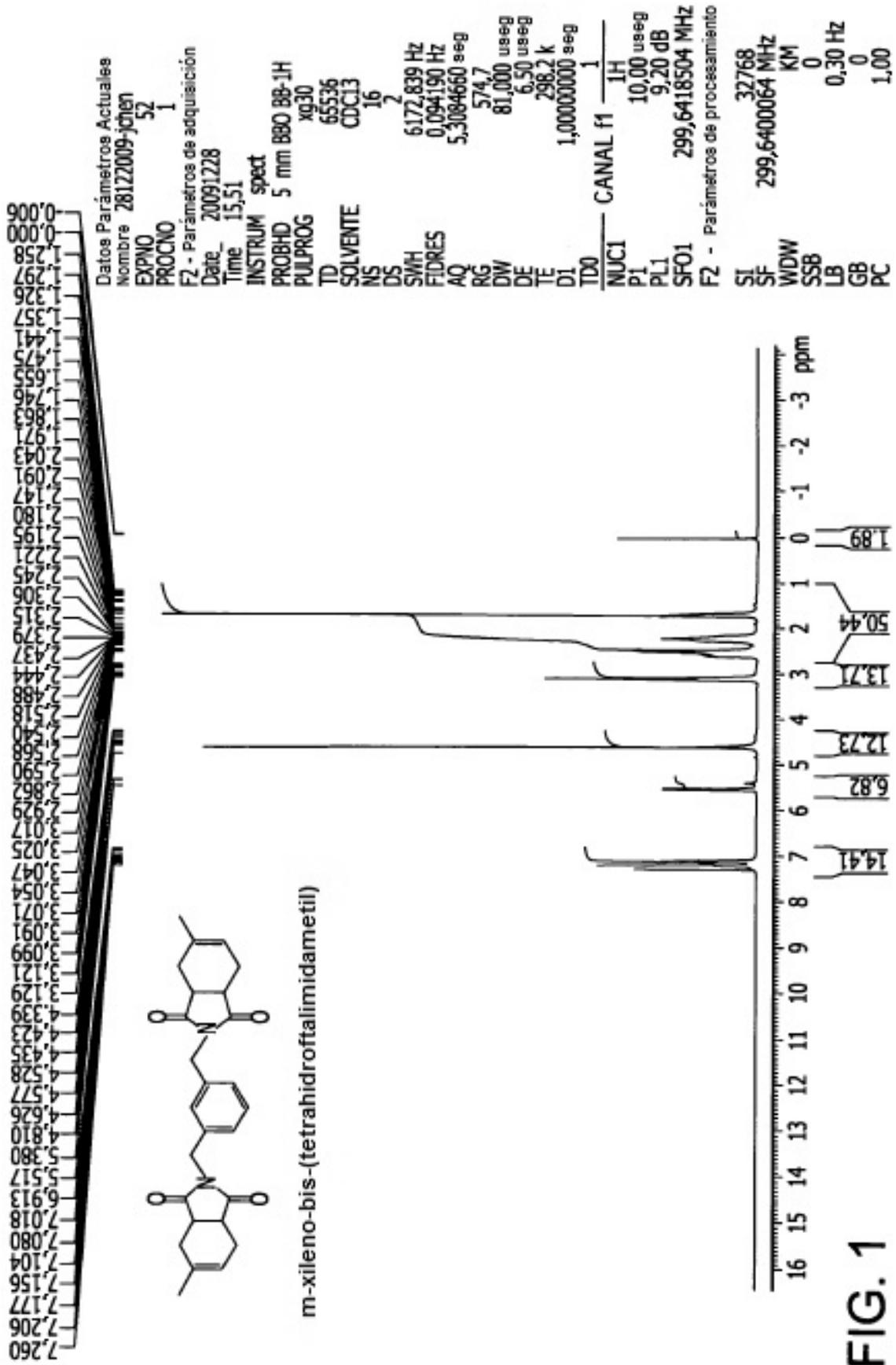


FIG. 1

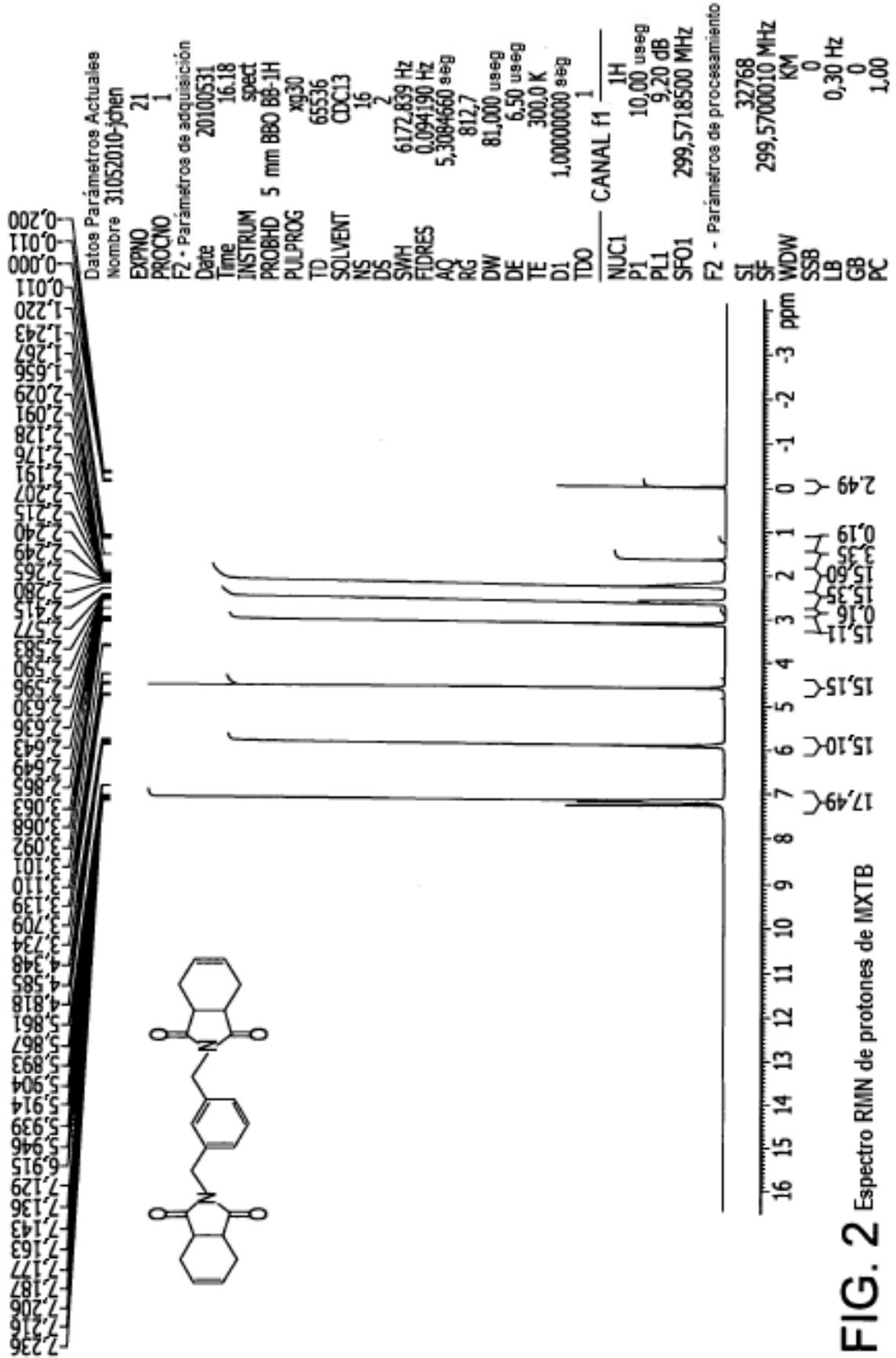


FIG. 2 Espectro RMN de protones de MXTB

Datos eliminación oxígeno en mezclas de composiciones
 PET-MXBT de Ejemplos 5 a 8

(Placas moldeadas en frasco sellado de vidrio a 50°C, análisis
 de oxígeno en espacio superior)

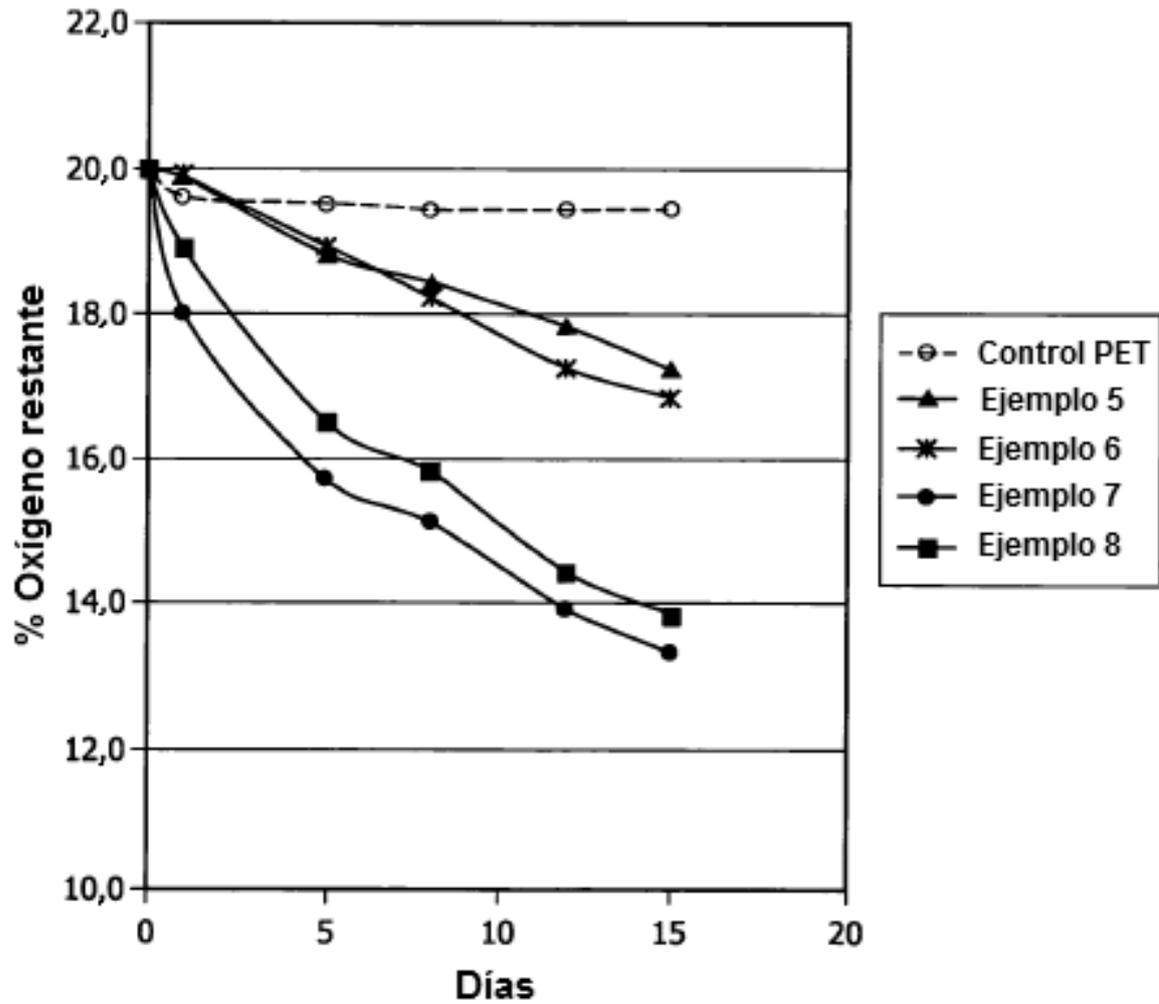


FIG. 3

**Datos eliminación oxígeno en mezclas de composiciones
PET-MXBT de Ejemplos 9 a 11**

(Placas moldeadas en frasco sellado de vidrio a 38°C, análisis
de oxígeno en espacio superior)

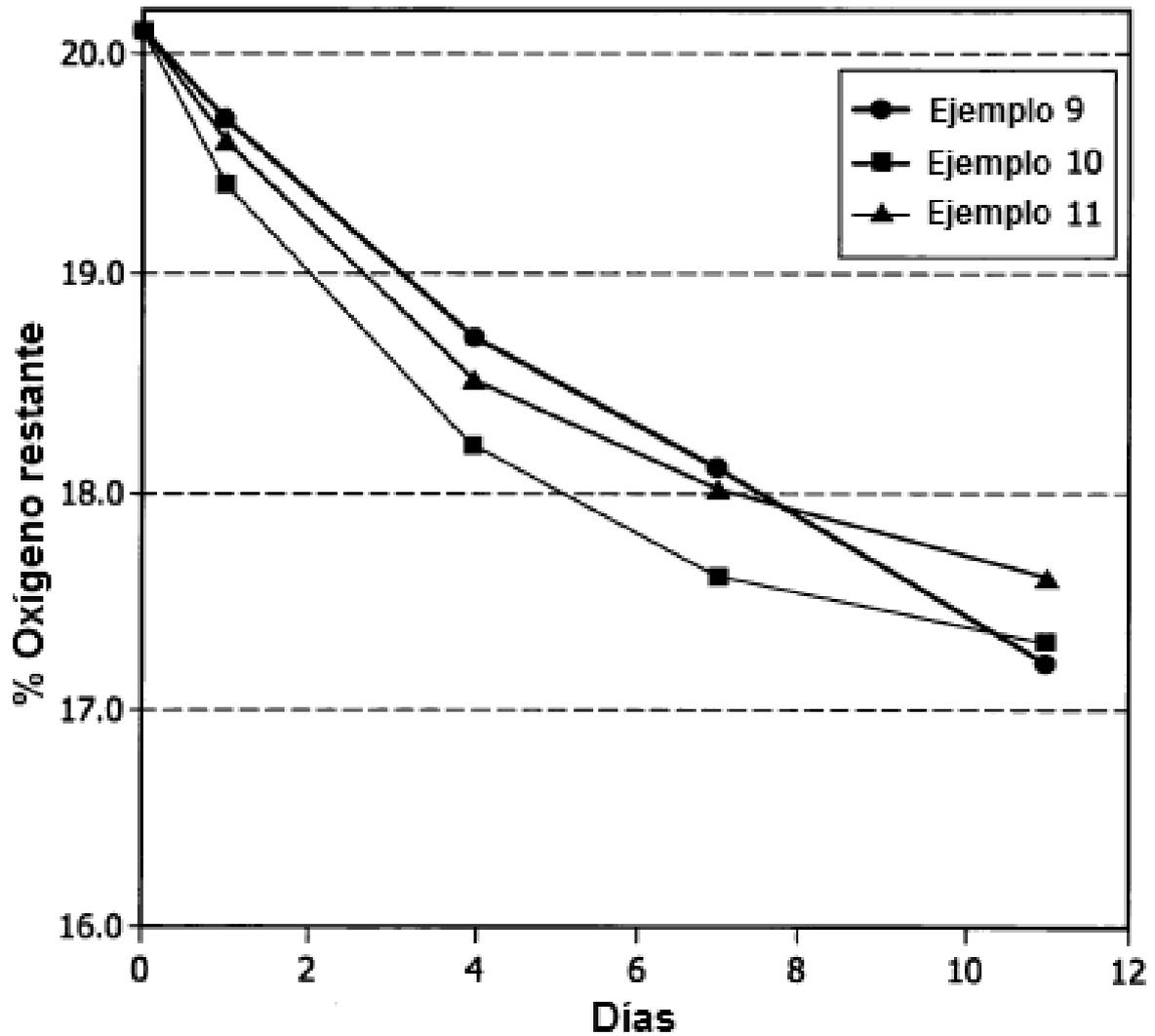


FIG. 4