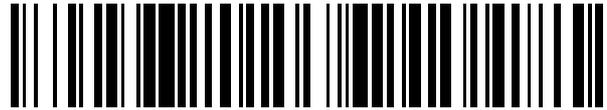


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 753**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/098** (2006.01)  
**C08K 5/20** (2006.01)  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08K 5/06** (2006.01)  
**C08K 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2012 E 12719165 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2705081**

54 Título: **Composiciones activadas para la eliminación del oxígeno en envases plásticos**

30 Prioridad:

**06.05.2011 US 201113102747**

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

**02.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AKKAPEDDI, MURALI K.;  
LYNCH, BRIAN A. y  
ZHONG, YANG**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 552 753 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

**Composiciones activadas para la eliminación del oxígeno en envases plásticos**

5

## ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN:

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

Todas las referencias, incluyendo publicaciones, solicitudes de patente y patentes citadas en la presente son incorporadas por referencia en la misma medida como si cada referencia fuera indicada individual y específicamente para ser incorporada por referencia y fuera resumida en su totalidad en el presente documento.

Es sabido en la técnica el incluir un eliminador de oxígeno en la estructura de envasado para la protección de materiales sensibles a oxígeno. Se cree que estos eliminadores reaccionan con oxígeno que es atrapado en el envase o que permea desde el exterior del envase, prolongando así la vida 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 al oxígeno y requieren altas propiedades de barrera al oxígeno para conservar la frescura del contenido de envase y evitar cambios en el sabor, la textura y el color.

El uso de uso de ciertas poliamidas en combinación con un metal de transición se sabe que es útil como material de para la eliminación de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6 que contiene residuos de meta-xileno en la cadena del polímero. Véanse, por ejemplo las patentes estadounidenses números 5,639,815; 5,049,624 y 5,021,515.

Otros captadores del oxígeno incluyen sulfito de potasio (patente estadounidense N° 4,536,409), hidrocarburos insaturados (patente estadounidense N° 5,211,875) y derivados de ácido ascórbico (patente estadounidense N° 5,075,362).

Las patentes estadounidenses N° 6,083,585 y 6,558,762 otorgadas a Cahill revelan las composiciones de poliéster eliminadoras de oxígeno en donde el componente eliminador de oxígeno es polibutadieno y el catalizador para el material de eliminación de oxígeno consiste de sales de metal de transición.

La patente estadounidense 6,423,776 expedida a Akkapeddi describe el uso de polidienos oxidables o poliéteres oxidables como eliminadores de oxígeno en mezclas con poliamidas.

La patente estadounidense 6,254,803 de Ching revela el uso de polímeros que tiene por lo menos un grupo ciclohexenilo o funcionalidad de hexenilo como eliminadores de oxígeno.

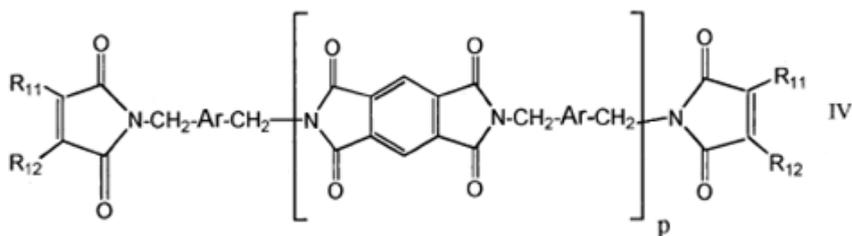
[0009] La patente estadounidense U.S. 2006/180790 da a conocer una composición que comprende un polímero de poliéster base, 0,1-10 de porcentaje en peso de un compuesto orgánico oxidable polimérico no, y un metal de transición en un estado de oxidación positivo, con una presencia de metal de 10-400 ppm.

En capas de barrera de paredes de envase que son fabricadas de combinaciones de un material eliminador de oxígeno polimérico tal como aquel descrito en todo el arte previo, en una resina de polímero base tal como PET, una niebla indeseable puede resultar debido a la indivisibilidad de los materiales eliminadores poliméricos en PET. Es un hecho bien conocido que las mezclas de polímeros de estructuras químicas disimilares invariablemente dan como resultado separación de fases debido a su mutua incompatibilidad segmental. La separación de fases es la causa de raíz por la niebla en tales mezclas o combinaciones.

Un enfoque para minimizar la neblina en mezclas poliméricas es el uso de agentes compatibilizadores o agentes interfaciales que mejoran la capacidad de distribución del agente eliminador polimérico en el polímero base. Sin embargo este procedimiento, en tanto que puede reducir un tanto, no elimina la niebla y de aquí la alta claridad deseable no es obtenible. Así, hay necesidad en el arte por materiales mejorados tales como compuestos orgánicos de bajo peso molecular que proporcionen alta capacidad de eliminación de oxígeno cuando son combinadas con PET para formar recipientes mientras que mantienen transparencia sustancial. En principio, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular son aptos de ser emisibles en polímeros base tales como PET, debido a su tamaño molecular que les permite penetrar al volumen libre que existe entre los segmentos de cadena de polímero base.

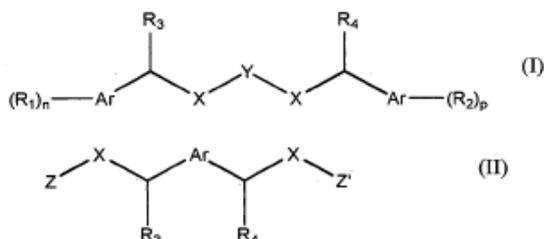
Además de la apariencia, otro problema experimentado con los operadores de oxígeno del arte previo es que una vez que son incorporados a recipientes de plástico, requieren un periodo de inducción (esto es, retardo de tiempo)





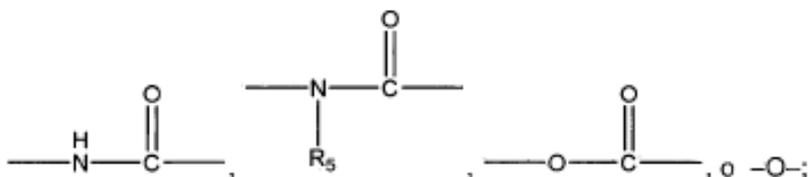
en donde,

- 5 Ar es un resto de o-, m- o p-fenileno, un resto de fenileno sustituido o un resto de naftaleno; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alqueniilo y arilo; X es O, ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0, 1 ó 2; y p = 0, 1 ó 2;
- 10 c) por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando dicho metal presente en la composición en una cantidad de 10 a alrededor de 400 ppm y  
d) al menos un compuesto activador seleccionado del grupo que consiste de
- 15 (i) un ionómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato,  
(ii) un derivado polioli y  
(iii) una N-hidroximida, en donde al menos el compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 0,10 a alrededor de por ciento en peso de la composición y en donde al menos un compuesto activador está presente en una cantidad de alrededor de 0,01 a alrededor de 5 por ciento en peso de la composición
- 20 En otra realización, la presente invención proporciona una pared para un envase que comprende por lo menos una capa, la capa comprende una composición, la composición comprende: a) un polímero base de poliéster, b) por lo menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico seleccionado del grupo que consiste de: un compuesto de fórmula (I) o (II):



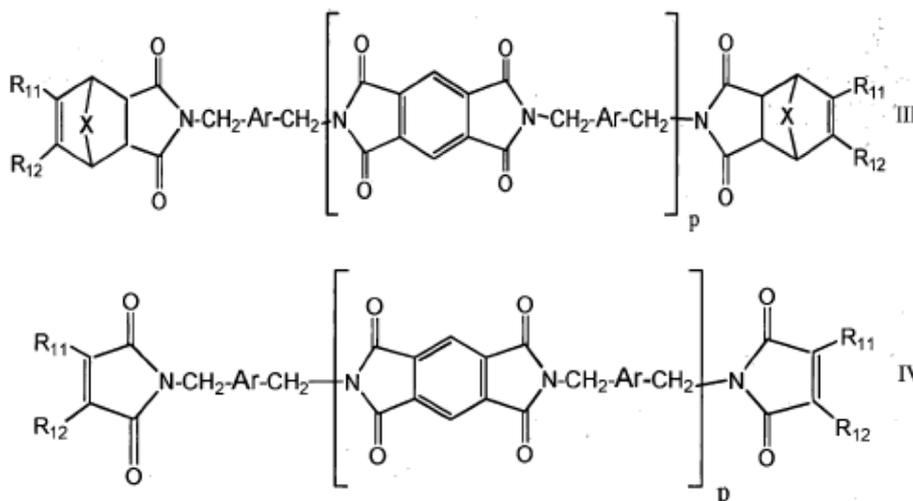
25

en donde, Ar es arilo o heteroarilo;  
X es



30

Y es alquilenilo, cicloalquilenilo o arilenilo;  
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H o alquilo;  
R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo;  
R<sub>5</sub> es alquilo, cicloalquilo o arilo;  
35 Z y Z' son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo y  
n y p son cada uno independientemente 0, 1, 2, 3, 4 ó 5 y un compuesto de fórmula III o IV:



en donde,

5

Ar es un resto de o-, m- o p-fenileno, un resto de fenileno sustituida o un resto de naftaleno; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste de: hidrógeno, alquilo, alquenilo y arilo; X es O ó, -CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2;

10

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando dicho metal presente en la composición en una cantidad de alrededor de 10 a alrededor de 400 ppm y  
d) al menos un compuesto activador seleccionado del grupo que consiste de

15

(i) un ionómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato,

(ii) un derivado poliol y

(iii) una N-hidroximida, en el que al menos el compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de alrededor de 0,10 a alrededor de 10 por ciento en peso de la composición y en donde al menos el compuesto activador está presente en una cantidad de alrededor de 0,01 a alrededor de 5 por ciento en peso de la composición.

20

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LO DIBUJOS

25

La figura 1 es una gráfica que ilustra la actividad de eliminación de oxígeno comparativa de composiciones de la presente invención versus un control;

La figura 2 es una gráfica que ilustra la actividad de eliminación de oxígeno comparativa de composiciones de la presente invención versus un control;

30

La figura 3 es una gráfica que ilustra la actividad de depuración de oxígeno comparativa de composiciones de la presente invención versus un control;

La figura 4 consiste de espectros de RMN de protón de un compuesto de depuración de oxígeno para uso en la presente invención;

35

La figura 5 muestra espectros de RMN de protón de un compuesto de depuración de oxígeno para uso en la presente invención;

40

La figura 6 es una gráfica que ilustra la actividad de depuración de oxígeno comparativa de composiciones de la presente invención versus un control.

La figura 7 es una gráfica que ilustra la actividad de depuración de oxígeno comparativa de composiciones de la presente invención versus un control.

45

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

La presente invención se refiere a composiciones que son útiles para la fabricación de envases para materiales

sensibles a oxígeno. En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un polímero base de poliéster, un componente orgánico oxidable no polimérico, un metal de transición en un estado de oxidación positivo y un compuesto activador, en donde la composición exhibe excelentes propiedades de depuración de oxígeno también como excelente claridad (esto es, carencia de neblina) cuando es moldeada soplada, por ejemplo, de una preforma a un recipiente de mono capa vía un proceso de moldeo por soplado de estiramiento de inyección. En ausencia del compuesto activador, la composición requeriría un periodo de inducción antes de cualquier eliminación de oxígeno significativa.

Las composiciones de la presente invención comprenden al menos un polímero base. Como se usa en la presente, el término "polímero base" se refiere a un componente polimérico de un recipiente de la presente invención que proporciona la estructura y propiedades mecánicas del recipiente. El término "polímero base" es sinónimo con el término "polímero estructural" que se utiliza comúnmente en la técnica.

En realizaciones preferentes, el polímero base es un poliéster. En ciertas realizaciones, los polímeros de poliéster de la invención son termoplásticos y así, la forma de las composiciones no está limitada y puede incluir una composición en la polimerización en fase fundida, como una pellet amorfa, como un polímero en estado sólido, como una partícula semicristalina, como una composición de materia en una zona de procesamiento de masa fundida, como una preforma de botella o en forma de una botella moldeada por soplado con estiramiento u otros artículos. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es tereftalato de polietileno (PET).

Ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de tereftalato de polietileno modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulativa de menos de alrededor de 15% en moles o alrededor de 10% en moles o menos o alrededor de 8% en moles o menos o uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo en una cantidad de menos de alrededor de 60% en moles o menos de alrededor de 50% en moles o menos de alrededor de 40% en moles o menos de alrededor de 15% en moles o alrededor de 10% en moles o menos o alrededor de 8% en moles o menos (denominados colectivamente por brevedad como "PET") y homopolímeros y copolímeros de naftalato de polietileno modificados con una cantidad acumulativa de menos de alrededor de 15% en moles o alrededor de 10% en moles o menos o alrededor de 8% en moles o menos, de uno o más modificadores de ácido policarboxílico o modificados menos de alrededor de 60% en moles o menos de alrededor de 50% en moles o menos de alrededor de 40% en moles o menos de alrededor de 15% en mol o alrededor de 10% en moles o menos o alrededor de 8% en moles o menos de uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo (denominados colectivamente en la presente como "PEN") y mezclas de PET y PEN. Un modificador compuesto de ácido policarboxílico o un compuesto de hidroxilo es un compuesto que no sea el compuesto contenido en una cantidad de al menos 85% en moles. El polímero de poliéster preferido es el tereftalato de polialquilenos, y el más preferido es el PET.

En algunas realizaciones, el polímero de poliéster contiene por lo menos alrededor de 90% en moles de unidades de repetición de tereftalato de etileno y en otras realizaciones, por lo menos alrededor de 92% en moles y todavía otras realizaciones o por lo menos alrededor de 94% en moles, en base a las moles de todas las unidades de repetición en los polímeros de poliéster.

Además de un componente de diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-di carboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-di carboxílico o mezclas de los mismos. El (los) componente (s) de ácido policarboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más ácidos policarboxílicos modificadores adicionales. Tales ácidos policarboxílicos modificadores adicionales incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos, que tienen preferiblemente alrededor de 8 a alrededor de 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente alrededor de 4 a alrededor de 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos ciclo alifáticos que tienen preferiblemente alrededor de 8 a alrededor de 12 átomos de carbono.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente (s) de ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-di carboxílico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido ciclohexandiácético, difenilo-4,4'-di carboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y los semejantes con ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-di carboxílico y ácido ciclohexandicarboxílico siendo más preferibles. Se debe entender que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido correspondientes de estos ácidos está incluido en el término "ácido policarboxílico". También es posible que los ácidos policarboxílicos trifuncionales y de orden superior modifiquen el poliéster.

El componente de hidroxilo está elaborado a partir de compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilos aptos de reaccionar con un grupo de ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, los compuestos de hidroxilo preferidos contienen 2 ó 3 grupos hidroxilo. Ciertas realizaciones preferidas tienen dos grupos hidroxilo. Estos compuestos hidroxilo incluyen C2-C4 alcandiones, tales como etilenglicol, propandiol y butandiol, dentro de los cuales etilenglicol es más preferido para aplicaciones de recipiente. Además de estos dioles, otro (s) componente (s) del compuesto de hidroxilo modificadores pueden incluir dioles tales como dioles ciclo alifáticos que tienen preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen referiblemente alrededor de 3 a alrededor de 20 átomos de carbono. Ejemplos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexandimetanol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (que son considerados dioles modificadores si están

5 presentes residuos de etilenglicol en el polímero en una cantidad de por lo menos 85% en moles, en base a los moles de todos los residuos de compuesto hidroxilo); pentano-1, 5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentandiol-(2,4); neopentil glicol; 2-metilpentandiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentan-diol(1,3); 2,5-etilhexandiol-(1,3); 2,2-diethyl propan-diol-(1,3); hexandiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(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, poliésteres tales como tereftalato de polietileno son fabricados al hacer reaccionar un glicol con un ácido di carboxílico como el ácido libre o su éster de dimetilo para producir un monómero de éster y/u oligómeros que son luego policondensados para producir el poliéster.

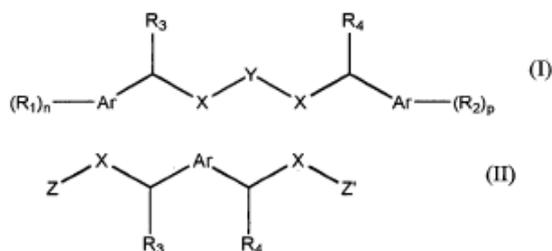
10 En algunas realizaciones preferidas, los modificadores incluyen ácido isoftálico, ácido naftalénico dicarboxílico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, 1,4-ciclohexandimetanol y dietilenglicol. La cantidad del polímero de poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada varía de mayor de alrededor de 50,0% en peso o de alrededor de 80,0% en peso o alrededor de 90,0% en peso o de alrededor de 95,0% en peso o de alrededor de 96,0% en peso o de alrededor de 97% en peso y hasta alrededor de 99,90% en peso, en base al peso combinado  
15 de todos los polímeros de poliéster y todos los polímeros de poliamida. Las composiciones de polímero de poliéster formuladas pueden también incluir mezclas de composiciones de polímero de poliéster formuladas con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato. En algunas composiciones preferidas, el poliéster comprende una mayoría de las composiciones de la invención y en algunas realizaciones, el poliéster está presente en una cantidad de por lo menos alrededor de 80% en peso o por lo menos alrededor de 90% en peso,  
20 en base al peso de la composición (excluyendo rellenos o cargas, compuestos o partículas inorgánicas, 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).

25 Las composiciones de poliéster se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para efectuar la esterificación y policondensación. Los procesos de manufactura 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 por policondensación en el pre-polímero y zonas de terminado en presencia de un catalizador de policondensación o intercambio de éster usualmente en presencia de un catalizador de trans-esterificación en la zona de intercambio de éster, seguida por pre-polimerización y terminado en presencia de un catalizador de policondensación y cada uno 5 puede opcionalmente estar en estado sólido de acuerdo con los métodos conocidos.

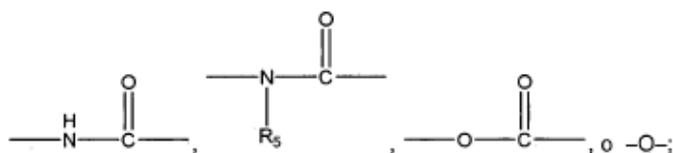
Otros polímeros base pueden ser usados con la presente invención. Un ejemplo es polipropileno.

35 Las composiciones de la presente invención también comprenden un componente orgánico oxidable no polimérico. Es preferido que el componente orgánico oxidable no polimérico de la presente invención tenga un alto grado de afinidad por poliéster, el polímero base preferido. Preferiblemente, el compuesto orgánico oxidable no polimérico es un compuesto orgánico polar tal como una amida, una imida, un éster o un éter que tiene grupos oxidables tales como grupos bencílicos o alílicos.

40 En ciertas realizaciones de la presente invención, el componente orgánico oxidable no polimérico es un compuesto de fórmula (I) o (II):



45 en donde,  
Ar es arilo o heteroarilo;  
X es



50

Y es alquileo, cicloalquileo o arileno;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H o alquilo;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo;

R<sub>5</sub> es alquilo, cicloalquilo o arilo;

- 5 Z y Z' son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo y n y p son cada uno independientemente 0, 1, 2, 3, 4 ó 5.

10 Tal y como se utiliza en este documento, el término "alquilo" se refiere a una cadena de hidrocarburo alifática sustituida o sin sustituir. Los grupos alquilo tienen cadenas rectas y ramificadas. En algunas realizaciones, los alquilos tienen de 1 a 12 átomos de carbono o 1 a 6 átomos de carbono, a no ser que se especifique explícitamente de otra manera. Los grupos alquilo incluyen pero no están limitados a metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, 1-butilo y t-butilo. Se incluyen específicamente dentro en la definición de "alquilo" aquellas cadenas de hidrocarburo alifáticas que están opcionalmente sustituidas.

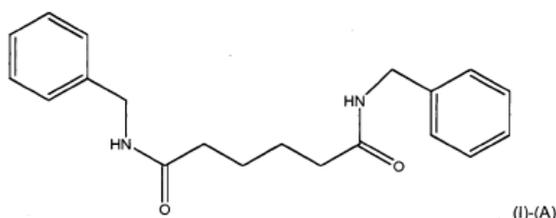
15 Tal y como se utiliza en este documento, el término "arilo" está definido como un resto carbocíclica aromática de hasta 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos arilo tienen 6-20 átomos de carbono o 6-14 átomos de carbono. Los arilos pueden ser de un solo anillo (mono cíclico) o múltiples anillos (bicíclicos hasta tres anillos) fusionados conjuntamente o enlazados covalentemente. Cualquier posición de anillo apropiada de la porción de arilo puede estar enlazada covalentemente 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, el fenilo es un arilo preferido. Los grupos arilo pueden también estar sustituidos opcionalmente con uno o más sustituyentes.

25 Tal y como se utiliza en este documento, el término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo heterocíclico aromático que puede ser de un solo anillo (mono cíclico) o múltiples anillos (bicíclico hasta tres anillos) fusionados conjuntamente o enlazados covalentemente y que tienen por ejemplo 5 a 20 miembros de anillo. Los anillos puede contener de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno (N), oxígeno (O) o azufre (S), en donde el (los) átomo (s) de nitrógeno o de azufre están opcionalmente oxidados o el (los) átomo(s) de nitrógeno están opcionalmente sustituidos (por ejemplo, por alquilo tal como metilo) o cuaternarios. Cualquier posición de anillo adecuada del resto de heteroarilo puede estar unida covalentemente a la estructura química definida. Grupos heteroarilo ejemplares incluyen, pero no están limitados a pirrilo, furilo, piridilo, piridin-N-óxido, 1,2,4-tiadiazolilo, pirimidilo, tienilo, isotiazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, pirazinilo, pirimidilo, quinolilo, isoquinolilo, tiofenilo, benzotienilo, isobenzofurilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, carbazolilo, bencimidazolilo e isoxazolilo.

35 Los sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alqueno, arilo o heteroarilo son bien conocidos para aquellos experimentados en el arte. Estos sustituyentes incluyen alquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, acetilo, ciano, nitro, glicerilo y carbohidrato o dos sustituyentes tornados conjuntamente pueden ser enlazados como un grupo alquileo para formar un anillo.

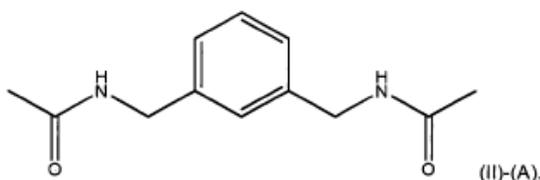
40 En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones comprenden por lo menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico de fórmula (I)-(A) o (II)-(A), que son especies preferidas de fórmulas (I) y (II) respectivamente:

45 Dibencil adipamida (DBA)



ó

50 N,N'-[1,3-fenilenbis(metileno)]bis acetamida



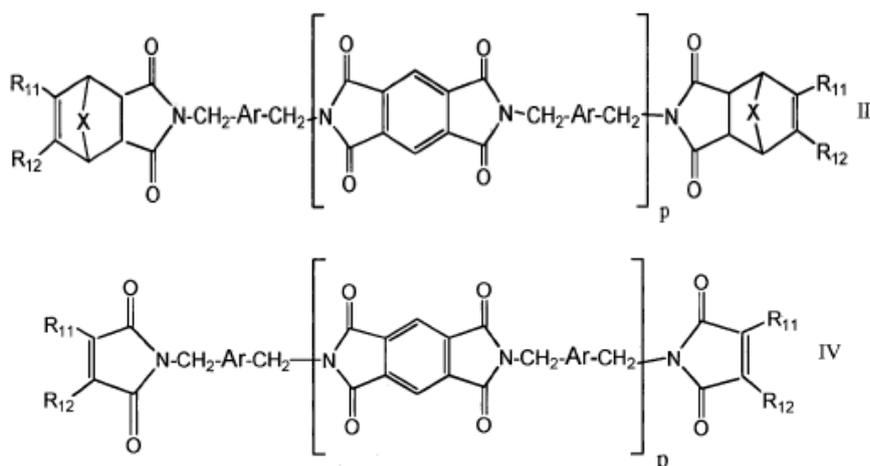
Al menos uno de estos compuestos orgánicos oxidables no poliméricos descritos en la presente normalmente

serán usados en una cantidad de alrededor de 0,1 a alrededor de 10% en peso en un artículo basado en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, el (los) compuesto(s) orgánico oxidable no polimérico estará(n) presente en una cantidad de alrededor de 1 a alrededor de 5 por ciento en peso en base al peso de la composición. En otras realizaciones, el (los) compuesto (s) orgánico (s) oxidable (no polimérico (s)) estará(n) presente (s) en una cantidad de alrededor de 1 a 5 alrededor de 3 por ciento en peso en base al peso de la composición.

En las soluciones de lote principal, la cantidad del compuesto orgánico oxidable no polimérico típicamente será de alrededor de 10 a alrededor de 90 por ciento en peso, en base al peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, la cantidad del compuesto orgánico oxidable no polimérico será de alrededor de 20 a alrededor de 80 por ciento en peso en base al peso de la composición.

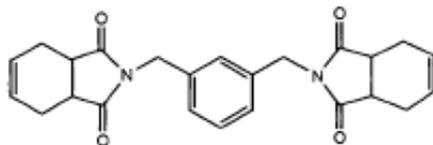
Los compuestos descritos en el presente documento, incluyendo compuestos orgánicos oxidables no poliméricos (I)-(A) y (II)-(A) pueden ser elaborados mediante métodos de síntesis orgánicos conocidos para aquellos experimentados en el arte. Por ejemplo, se podría derivar el compuesto orgánico oxidable no polimérico (I)-(A) al hacer reaccionar ácido adípico y bencilamina. El compuesto orgánico oxidable no polimérico (II)-(A) podría ser elaborado al hacer reaccionar m-xilendiamina con un derivado de ácido fórmico.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el componente orgánico oxidable no polimérico es un compuesto de la fórmula III o IV:



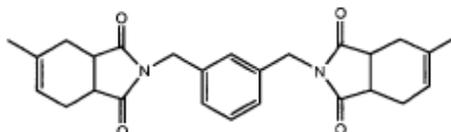
en donde Ar es un resto de o-, m- ó p-fenileno, un resto de fenileno sustituida o un resto de naftaleno; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste de: hidrógeno, alquilo, alqueniilo y arilo; X es O, ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2.

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



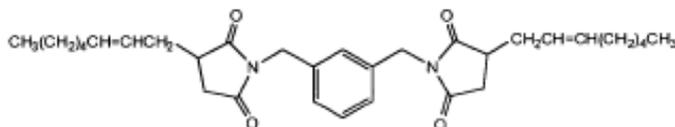
MXBT es una especie ejemplar de fórmula III en donde Ar es un resto de m-fenileno, R<sub>11</sub> es H, R<sub>12</sub> es H y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es 0 y p es 0.

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



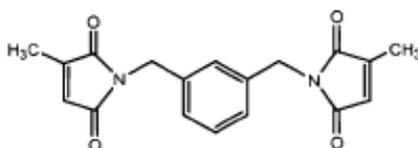
MXBT es una especie de ejemplo de fórmula III en donde Ar es un resto de m-fenileno, R<sub>11</sub> es metilo, R<sub>12</sub> es H y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en donde n es 0 y p es 0.

- 5 En otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis (octenilsuccinimida) ("MXBT"):



- 10 MXBO es una especie de ejemplo de fórmula IV en donde Ar es un resto de m-fenileno, R<sub>11</sub> es un grupo alquenilo, R<sub>12</sub> es H y p es 0.

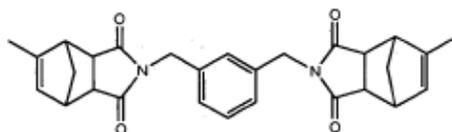
En otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-biscitraconimida ("MXBC"):



15

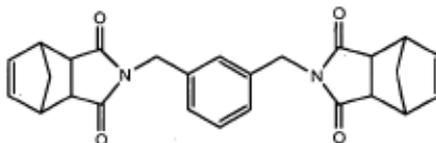
MXBC es una especie ejemplar de fórmula IV en donde Ar es un resto de m-fenileno, R<sub>11</sub> es un grupo alquilo, R<sub>12</sub> es H y p es 0.

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



- 25 MXBMN es una especie de ejemplo de fórmula III en donde Ar es un resto de m-fenileno, R<sub>11</sub> es metilo, R<sub>12</sub> es H y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en donde n es 1 y p es 0.

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



- 30 MXBN es una especie de ejemplo de fórmula III, en donde Ar es una porción de m-fenileno, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> es H y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en donde n es 1 y p es 0.

Las síntesis de componentes orgánicos oxidables de acuerdo con las fórmulas III y IV se describen plenamente en la solicitud de patente estadounidense con número 61/332,054.

35

Por tanto, en resumen, el componente orgánico oxidable no polimérico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste de: fórmula (I), fórmula (II), fórmula (III) y fórmula (IV).

- 40 El metal de transición usado en las presentes composiciones es un metal en estado de oxidación positivo. Se debe notar que se contempla que el uno o más metales puedan ser usados. El metal de transición funciona para catalizar o promover la oxidación del componente orgánico oxidable (esto es, la reacción de un componente orgánico oxidable con oxígeno molecular).

El metal de transición puede seleccionarse de entre la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla Periódica. El metal puede ser Rh, Ru o uno de los elementos de la serie de Sc a Zn (esto es, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). En algunas realizaciones, se agrega cobalto en estado de oxidación +2 ó +3. En algunas realizaciones, es preferido usar cobalto en estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, se utiliza cobre en estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, se usa rodio en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, también se puede agregar zinc a la composición. Los compuestos de zinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

Contraiones adecuado 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 etilenglicolatos o como sus óxidos, carbonatos, boratos, cloruros, dióxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos o silicatos, entre otros.

En algunas realizaciones, los niveles de al menos 10 ppm o por al menos de 50 ppm o al menos de 100 ppm de metal pueden obtener niveles de eliminación de oxígeno apropiados. La cantidad exacta de metal de transición usado en una aplicación puede ser determinada mediante pruebas que son bien conocidas dentro del nivel de habilidad de aquel experimentado en el arte. En algunas realizaciones que involucran aplicaciones de pared (en contraposición a aplicaciones de lote maestro en donde se usa más catalizador), es preferido mantener el nivel de metal por debajo de alrededor de 300 ppm y en otras realizaciones, preferiblemente menor de alrededor de 250 ppm. En composiciones de lote principal, el nivel de metal de transición puede variar de alrededor de 1.000 a alrededor de 10.000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el intervalo es de alrededor de 2.000 a alrededor de 5.000 ppm.

El metal o metales de transición pueden añadirse puros o en un portador (tal como un líquido o cera) o un extrusor u otro dispositivo para la fabricación del artículo o el metal puede estar en un concentrado o portador con el componente orgánico oxidable, en un concentrado o portador con un polímero base o en un concentrado o portador con una mezcla de polímero base/componente orgánico / oxidable. Alternativamente, por lo menos un resto del metal de transición puede ser agregado como catalizador de polimerización a la reacción en la fase fundida para la fabricación del polímero base (un polímero de poliéster en algunas realizaciones) y está presente como metales residuales cuando el polímero es alimentado a la zona de fusión (por ejemplo, la zona de extrusión o zona de moldeo por inyección) para fabricar el artículo tal como una pre-forma o lamina. Es deseable que la adición del metal de transición no incremente sustancialmente la viscosidad intrínseca (IV) del fundido en la zona de procesamiento del fundido. Así, el metal o metales de transición se pueden añadir en dos o más etapas, tales como una vez durante la fase de fundido para la producción del polímero de poliéster y una vez más a la zona de fusión para fabricar el artículo.

Las composiciones de la presente invención también comprenden un compuesto activador hidrofílico seleccionado del grupo que consiste de: (i) un monómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato; (ii) un derivado de poliol y (iii) una N-hidroximidida. El compuesto activador de acuerdo con la presente invención funciona para permitir que la composición depure oxígeno inmediatamente después de ser formado a un recipiente, eliminando mediante esto un periodo de inducción que de otra manera sería requerido para iniciar la eliminación del oxígeno para tales composiciones.

Preferiblemente, el compuesto activador está presente en las composiciones de eliminación de oxígeno de la presente invención a una cantidad de alrededor de 0,1 a alrededor de 5% en peso, más preferiblemente de alrededor de 0,1 a alrededor de 2% en peso.

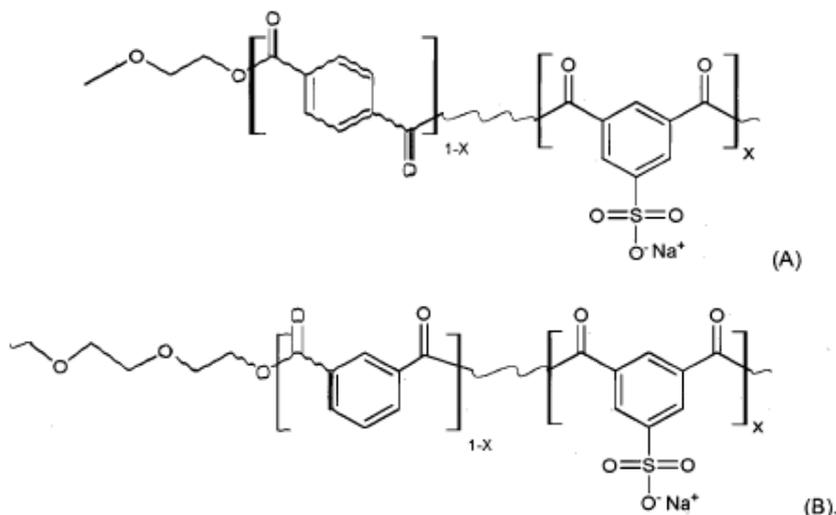
El monómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato es preferiblemente un copoliéster que contiene un grupo de sal de sulfonato de metal. El ion de metal de la sal de sulfonato puede ser Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> y semejantes. El grupo de sal de sulfonato está preferiblemente unido a un núcleo de ácido aromático tal como un núcleo de benceno, naftaleno, difenilo, oxidifenilo, sulfonildifenilo o metilendifenilo.

Preferiblemente, el núcleo de ácido aromático es ácido sulfoftálico, ácido sulfoterftálico, ácido sulfoisofálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico y sus ésteres. Más preferiblemente, el sulfomonómero es ácido 5-sodiosulfoisofálico o ácido 5-zincsulfoisofálico y más preferiblemente sus ésteres de dialquilo tales como éster de dimetilo y éster de glicol.

En algunas realizaciones de la presente invención, el monómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato es provisto como una combinación con un polímero base de poliéster. Dicha mezcla se puede preparar al agregar conjuntamente el monómero de poliéster al poliéster y opcionalmente cualquier otro componente, utilizando un alimentador gravimétrico para los componentes en la garganta de una máquina de moldeo por inyección que produce una preforma que puede ser moldeada por soplado 15 estirado a la forma del recipiente. Alternativamente, la resina de poliéster puede ser polimerizada con el monómero de poliéster y opcionalmente cualquier otro componente para formar un copolímero. Este copolímero puede ser mezclado en la máquina de moldeo por inyección con otros componentes de la composición de la presente invención. Alternativamente, todos los componentes de la mezcla pueden ser combinadas conjuntamente o como una

combinación de lotes principales y alimentados como un solo material al extrusor. La sección de mezcla de la extrusora debe ser de un diseño para producir una mezcla homogénea.

- 5 Ejemplos de monómero de poliéster incluyen un copolímero de PET modificado con sal de sodio de ácido 5-sulfoisoftálico como comonómero (A) o un copoliéster amorfo de dietilenglicol, ácido isoftálico y 5-sulfoisofalato de sodio (B):



- 10 Las resinas de ionómeros de poliéster disponibles comercialmente incluyen Invista 2300K (INVISTA North América S.ar.l., Wilmington, DE) y copoliésteres Eastman AQ (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN).

- 15 Derivados de poliol adecuados incluyen polialquilenglicoles tales como polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol, dialquil-éter di-alquilesteres y polialquilen-éter-di-alquilesteres, triacetatos de glicerilo, derivados de éster de alcohol bencílico, alcoholes polihídricos, por ejemplo manitol, sorbital y xilitol; polioxietilenos; polioles lineales, por ejemplo etilenglicol, 1,6-hexandiol, neopentil glicol y metoxipolietilenglicol y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los derivados de poliol para uso de acuerdo con la presente invención tienen un peso molecular de menos de 10.000 MW.

- 20 Particularmente útiles como compuestos activadores de acuerdo con la presente invención son dialquil-éter dialquilesteres y polialquilen-éster di-alquilesteres tales como di- o poli-etilenglicol di-alquilesteres. Dialquil éter diésteres incluyen C<sub>4</sub>- a C<sub>12</sub>-ésteres de C<sub>1</sub>- a C<sub>4</sub>-éter- o poliéter-ácido dicarboxílicos. Ejemplos incluyen ésteres tales como caprato, caprilato, hexanoato, heptanoato, pelargonato, 2-etilhexoato y los semejantes. Di-alquilesteres de éteres pueden incluir etilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polietilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta alrededor de 800. Un activador preferido es di-2-etilhexoato de polietilenglicol de peso molecular de alrededor de 300 a alrededor de 700. Un plastificante más preferido es di-2-etilhexoato de PEG 400, que tiene un peso molecular de 662 y que se vende con la marca TegMeR® 809 (The HallStar Company, Chicago, IL). El PEG 400 se refiere a un polietilenglicol de peso molecular de alrededor de 400 o PEG con un número promedio de unidades de óxido de etileno de alrededor de 8 ó 9. Otros PEG preferidos están disponibles comercialmente de Dow Chemical (Danbury, Conn.) bajo la línea de productos CARBOWAX SENTRY.

- 30 Dialquil éter di-alquilesteres y polialquilen-éter dialquilesteres, tales como di- o poli-etilenglicol dialquilesteres, son apropiados para uso como compuestos activadores de la presente invención. Dialquileter-ésteres incluyen C<sub>4</sub>- a C<sub>12</sub>-ésteres de C<sub>1</sub>- a C<sub>4</sub>-éter- o poliéter-ácidos dicarboxílicos. Ejemplos también incluyen éteres tales como caprato, caprilato, hexanoato, heptanoato, pelargonato, 2- etilhexoato y los semejantes. Di-alquilesteres de éteres pueden incluir etilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polietilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta alrededor de 800. Un activado preferido es di-2-etilhexoato de polietilenglicol de peso molecular de alrededor de 300 a alrededor de 700. Un plastificante más preferido es di-2-etilhexoato de PEG 400, que tiene un peso molecular de 662 y vendidos bajo la marca TegMeR® 809 (The HallStar Company, Chicago, IL). El PEG 400 se refiere a un polietilenglicol de peso molecular de alrededor de 400 o PEG con un número promedio de unidades de óxido de etileno de alrededor de 8 ó 9.

N-hidroxiimidias apropiadas incluyen aquellas de fórmula general (V):

- 45 en donde R<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> cada uno independientemente pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico. R<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> pueden formar un anillo junto con los átomos de carbono a los cuales están enlazados R<sub>21</sub> y/o R<sub>22</sub> pueden formar un doble enlace carbono-carbono con los átomos de carbono a los cuales están enlazados.

Por ejemplo, R<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, un grupo acilo,

un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo heteroarilo, un grupo hidroxilo, un grupo hidroxilo protegido por un grupo protector, un grupo mercapto protegido por un grupo protector, un grupo carboxilo, una sal de metal de un grupo carboxilo, un grupo carboxilo protegido por un grupo protector, un grupo aldehído protegido por un grupo protector, un grupo amino protegido por un grupo protector, un grupo de alquilamino, un grupo amida, un grupo sulfónico, una sal de metal de un grupo sulfónico, un grupo éster sulfónico, un grupo expresado por una fórmula de  $-OP(=O)(OH)_2$ , sal de metal o un derivado de éster de un grupo expresado por la fórmula de  $-OP(=O)(OH)_2$ , un grupo expresado por la fórmula  $-P(=O)(OH)_2$  o una sal metálica o un derivado de éster de un grupo expresado por la fórmula  $-P(=O)(OH)_2$ .

10 Ejemplos típicos del compuesto de N-hidroxiimida representado por la fórmula (V) incluyen N-hidroxisuccinimida, N-hidroximaleimida, N,N'-dihidroxiciclohexantetracarboxilica diimida, N-hidroxiftalimida, N-hidroxitetracloroftalimida, N-hidroxitetrabromoftalimida, N-hidroxihexahidroftalimida, 3-sulfonilo-N-hidroxiftalimida, 3-metoxicarbonil-N-hidroxi-ftalimida, 3-metil-N-hidroxiftalimida, 3-hidroxi-N-hidroxiftalimida, 4-nitro-N-hidroxiftalimida, 4-cloro-N-hidroxiftalimida, 4-metoxi-N-hidroxiftalimida, 4-dimetilamino-N-hidroxiftalimida, 4-carboxi-N-hidroxihexahidroftalimida, 4-metil-N-hidroxihexahidroftalimida, imida de ácido N-hidroxi, imida N-hidroxi himica, imida N-hidroxitrimelítica, diimida N, N-dihidroxi piromelítica y mezclas de los mismos. De entre ellos N-hidroxisuccinimida, N-hidroximaleimida, N-hidroxihexahidroftalimida, diimida N,N'-dihidroxiciclohexantetracarboxilica, N-hidroxiftalimida, N-hidroxitetracloroftalimida y N-hidroxitetrabromoftalimida son particularmente preferidas. N-hidroxiftalimida es la más preferida.

20 Sin pretender estar limitados por una teoría particular, se cree que la naturaleza hidrófila de los activadores atrae la humedad disponible y a medida que la humedad viaja a través de la pared de un recipiente, el eliminador y el catalizador de metal de transición son hidratados para volverse más móviles para activar la reacción de eliminación de oxígeno.

25 Una vez más, sin pretender estar limitados por una teoría particular, también se cree que los compuestos activadores tales como por ejemplo N-hidroxiimidias generan fácilmente radicales libres al reaccionar con el producto de adición de eliminador de oxígeno inicial (es decir, un radical peroxo) para regenerar los radicales eliminadores vía reacción con el eliminador de tal manera que pueden continuar reaccionando con más oxígeno para formar el producto de hidroperóxido. Preferiblemente, el ciclo de oxidación continúa hasta que el eliminador es consumido.

35 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. Por lo tanto, las cantidades del polímero base, catalizador del metal de transición, activador, etc., pueden variar dependiendo del artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, la función primaria de los compuestos oxidables orgánicos detallados anteriormente es reaccionar irreversiblemente con oxígeno durante el proceso de eliminación, mientras que la función primaria del catalizador del metal de transición es facilitar este proceso. Así, a una gran extensión, la cantidad del componente oxidable orgánico presente afecta la capacidad de depuración de oxígeno de la composición, esto es, la cantidad de oxígeno que la composición se puede consumir mientras que la cantidad del catalizador de metal de transición afecta la velocidad a la cual el oxígeno es consumido, también como el periodo de inducción.

45 La composición de eliminación de oxígeno de la presente invención puede ser incorporada en artículos de envasado que tienen varias formas. Artículos apropiados incluyen pero no están limitados a películas de láminas flexibles, bolsas flexibles, sacos, recipientes semirrígidos y rígidos tales como botellas (por ejemplo, botellas de PET) o latas de metal o combinaciones de los mismos.

50 Las películas y bolsas flexibles comunes incluyen aquellas utilizadas para envasar diversos productos alimenticios y pueden estar compuestos de una o una multiplicidad de capas para formar la película global o material de embalaje en forma de bolsas. La composición eliminadora de oxígeno de la presente invención puede ser usada en una, algunas o todas las capas de tal material de envasado.

55 Los artículos rígidos o semirrígidos típicos incluyen los recipientes de plástico, papel o cartón como los que se utilizan para zumos, refrescos así como bandejas termoformadas o tazas que tienen normalmente un espesor en el intervalo de 100 a 1000 micras. Las paredes de tales artículos pueden comprender una sola capa o múltiples capas de materiales. Los artículos pueden también tomar la forma de una botella o lata de metal o tapa tipo corona, tapón, revestimiento de tapa o forro interno de chapa, plástico o junta. La composición eliminadora de oxígeno de la presente invención puede ser usada como una capa o porción integral de o como un recubrimiento externo o interno o revestimiento del artículo de envase semirrígido o rígido formado. Como revestimiento interno, 60 la composición de eliminador de oxígeno puede ser extruida como una película junto con artículo rígido mismo en, por ejemplo un proceso de co-extrusión, recubrimiento de extrusión o laminación de extrusión para formar el revestimiento in situ durante la producción del artículo o alternativamente puede ser adherido mediante calor y/o presión, por adhesivo o mediante cualquier otro método apropiado a una superficie exterior del artículo después que se ha producido.

65 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 oxidación positiva, por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico como se describe anteriormente y por lo menos un compuesto activador como se describe anteriormente puede ser empleado para formar una botella de mono capa. En otra realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención puede formar una capa de una botella de multicapas, en donde la capa que comprende la composición de la presente invención comprende de por lo menos 1% y comúnmente 2 a 6% de un compuesto que tiene la estructura de fórmula I o II.

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

La composición puede también incluir otros componentes tales como pigmentos, rellenos, auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desempalme, estabilizadores, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metal, agentes de nucleación tales como poliestireno y polipropileno, estabilizadores de fosfito y tintes. Otros componentes adicionales son bien conocidos para aquellos experimentados en el arte y pueden ser agregados a la composición existente en tanto que no impacten negativamente el desempeño de las composiciones. Comúnmente, la cantidad total de tales componentes será menor de alrededor de 10% en peso en relación con toda la composición. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es menor de alrededor de 5% en peso en relación con la composición total.

Un aditivo común usado en la fabricación de composiciones de polímero de poliéster usadas para fabricar botellas moldeadas por soplado estiradas es un aditivo de recalentamiento debido a que las pre-formas elaboradas de la composición deben ser recalentadas antes de entrar al molde para estiramiento por soplado en una botella. Cualquiera de los aditivos de recalentamiento convencionales pueden ser usados, tales aditivos incluyen varias formas de partículas negras, por ejemplo negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vi trio y carburo de silicio; las partículas grises tales como antimonio y otros aditivos de recalentamiento tales como sílices, óxido de hierro rojo y así sucesivamente.

En muchas aplicaciones, no solamente son los contenidos del envase sensibles a la entrada de oxígeno, sino que el contenido también puede ser afectado por la luz UV. Los jugos de frutas y productos farmacéuticos son dos ejemplos de tal contenido. Por consiguiente, en algunas realizaciones, es deseable incorporar a la composición de poliéster cualquiera de los compuestos absorbentes de UV conocidos en cantidades efectivas para proteger el contenido empacado.

Las presentes composiciones pueden ser fabricadas al mezclar un polímero base (PET, por ejemplo) con el componente orgánico oxidable y la composición de metal de transición. Tales composiciones pueden ser fabricadas mediante cualquier método conocido para aquellos experimentados en el arte. En ciertas realizaciones, algo o parte del metal de transición puede existir en el polímero base antes de la mezcla. Este metal residual, por ejemplo, puede existir del proceso de manufactura del polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base, el componente orgánico oxidable y el metal de transición son mezclados mediante volteo en una tolva. Otros ingredientes opcionales pueden ser agregados durante este proceso de mezcla o agregados a la mezcla después de la mezcla mencionada anteriormente a un componente individual antes de la etapa de mezcla mencionada anteriormente.

La presente composición puede también ser elaborada al agregar cada ingrediente separadamente y mezclar los ingredientes antes del procesamiento en estado fundido de la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones la mezcla puede ser justo antes de la zona de proceso del fundido. En otras realizaciones, uno o más ingredientes se pueden mezclar previamente en una etapa separada antes de traer todos los ingredientes conjuntamente.

En algunas realizaciones, la invención es concerniente con el uso de las composiciones descritas en la presente como un componente de una pared que es usada en un envase para materiales sensibles a oxígeno. La capacidad de eliminación necesaria de un envase será en general mayor para paredes que tienen una mayor permeación en ausencia de aditivos de eliminación. Así, un buen efecto es más difícil de obtener si se utilizan materiales de permeación inherente más altos.

La pared puede ser una pared rígida, una lámina flexible o una película pegajosa. Puede ser homogéneo o un laminado o recubierto con otros polímeros. Si es laminada o recubierta, entonces la propiedad de eliminación puede residir en una capa de la pared, la permeación de la cual es relativamente alta en ausencia de eliminación y que sola no funcionaría muy satisfactoriamente pero que funciona satisfactoriamente en combinación con una o más de otras capas que tienen una permeación relativamente más baja pero propiedades de eliminación de oxígeno despreciables o insuficientes. Una sola de tal capa podría ser usada en el exterior del envase, puesto que este es el lado del cual el oxígeno principalmente proviene cuando el envase es llenado y sellado. Sin embargo, tal capa ya sea a un lado u otro de la capa de eliminación reduciría el consumo de capacidad de eliminación antes del llenado y sellado.

5 Cuando se utilizan las presentes composiciones en una pared o como una capa de una pared, la permeabilidad de la composición para oxígeno es ventajosamente no más de alrededor de 3,0 ó de 1,7 ó de 0,7 ó de 0,2 o de 0,03 cm<sup>3</sup>mm/(m<sup>2</sup> atm día). La permeabilidad de la composición provista por la presente invención es ventajosamente no más de alrededor de tres cuartos de aquella en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es más de alrededor de la mitad, una décima en ciertas realizaciones, una vigésima quinta en otras realizaciones y no más de una centésima en todavía otras realizaciones de aquella en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno. La permeabilidad en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno es ventajosamente de no más de alrededor de 17 cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día) o alrededor de 10 y/o alrededor de 6. Un efecto particularmente buena puede ser obtenido para tales permeabilidades en el intervalo de alrededor de 0,5 o alrededor de 1,0 a 10 o alrededor de 6,0 cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día). La medición de permeación de oxígeno puede ser realizada por aquel experto con habilidad ordinaria en la materia utilizando instrumentación de permeación de oxígeno (OTR) tal como por ejemplo instrumentos OX-TRAN® disponibles en MOCON, Inc. (Minneapolis, MN).

15 En otro aspecto, la presente composición puede ser usada como un lote principal para mezcla con un polímero o un componente que contiene polímero. En tales composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición será más alta para permitir que el producto combinado final tenga cantidades apropiadas de estos componentes. El lote maestro puede también contener una cantidad del polímero al cual el lote principal va a ser combinado. En otras realizaciones, el lote principal puede 5 contener un polímero que es compatible con el polímero al cual el lote principal va a ser mezclado.

25 En aún otro aspecto, las composiciones de la presente invención se pueden usar para formar una capa de una pared que proporciona principalmente eliminación de oxígeno (otra capa incluye un polímero que proporciona barrera de gas sin eliminación significativa) o como un eliminador de espacio superior (completamente encerrada, junto con el contenido de envase por una pared del envase) Tales técnicas son bien conocidas para aquellos experimentados en la técnica.

30 El periodo de tiempo durante el cual se mantiene la permeabilidad puede ser prolongado mediante el almacenamiento de los artículos en recipientes sellados o bajo una atmosfera inerte tal como nitrógeno antes del uso con materiales sensibles a oxígeno.

35 En otro aspecto, la invención proporciona un envase, ya sea rígido, semirrígido, plegable, con tapa o flexible o una combinación de éstos, que comprende una pared tal como es formada a partir de las composiciones descritas en el presente documento. Tales envases pueden ser formados mediante métodos bien conocidos para aquellos experimentados en la materia.

40 Entre las técnicas que se pueden usar para fabricar artículos están el moldeo en general, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estirado, extrusión, termoformación, moldeo por extrusión y soplado y (específicamente para estructuras de multicapas) co-extrusión y laminación utilizando capas de unión adhesivas. La orientación, por ejemplo mediante moldeo por soplado y estirado del polímero es especialmente atractivo con poliésteres de ftalato debido a las ventajas mecánicas conocidas que resultan.

45 La zona de elaboración del estado fundido para fabricar el artículo se puede poner en operación bajo condiciones acostumbradas efectivas para fabricar los artículos propuestos, tales como preformas, botellas, bandejas y otros artículos se mencionan a continuación. En una realización, tales condiciones son efectivas para procesar el fundido sin incrementar sustancialmente la viscosidad intrínseca (IV) de la masa fundida y que no son efectivas para promover reacciones de transesterificación. En algunas realizaciones preferidas, condiciones de operación apropiadas efectivas para establecer una mezcla física del polímero del poliéster, componente orgánico oxidable y metal de transición son temperaturas en la zona de procesamiento del fundido dentro de un intervalo de 250°C a 50 de 300°C en un tiempo de ciclo total de menos de 6 minutos y comúnmente sin la aplicación de vacío y bajo una presión positiva que varía de 0 Pa (0 psig) a 6,3 MPa (900 psig). En algunas realizaciones, el tiempo de residencia de la masa fundida en el tornillo puede variar de 1 a 4 minutos.

55 Artículos específicos incluyen pre-formas, recipientes y películas para envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal en donde se necesita una alta barrera al oxígeno. Ejemplos de recipientes de bebida son botellas para contener agua y bebidas carbonatadas y la invención es particularmente útil en aplicaciones para botellas que contienen zumos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida en donde el oxígeno afecta perjudicialmente el sabor, fragancia, rendimiento (impide la degradación de vitaminas) o color de la bebida. Las composiciones de la presente invención son también particularmente útiles como una lámina para termo formación a envases rígidos y películas para estructuras flexibles. Envases rígidos incluyen bandejas de alimentos y tapas. Ejemplos de aplicaciones de bandejas de alimentos incluyen bandejas duales homeables o bandejas de alimentos para almacenar en frío, tanto en el recipiente base como en la tapa (ya sea una tapa termoformada o una película), en donde la frescura del contenido 60 de alimento puede decaer con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la fabricación de recipientes para productos cosméticos y recipientes para dispositivos

farmacéuticos o médicos.

5 Las paredes de envase de la presente invención pueden ser de una sola capa o construcciones de multicapas. En algunas realizaciones se usan paredes de múltiples capas, las capas interna y externa pueden ser capas estructurales con una o más capas protectoras que contienen el material de eliminación de oxígeno colocado entre las mismas. En algunas realizaciones, las capas externa e interna comprenden una poliolefina o un poliéster. En ciertas realizaciones, un diseño de una sola capa es preferido. Tal capa puede tener ventajas en simplicidad fabricación y el coste.

10 En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen se hará referencia a un número de términos, que serán definidos para tener los siguientes significados:

15 Tal y como se usa en el presente documento, la frase "que tiene la fórmula" o "que tiene la estructura" no pretende ser limitante y se usa de la misma manera que el término "que comprende" se usa comúnmente. El término "seleccionado independientemente de" se usa para indicar que los elementos citados, por ejemplo grupos R o similares, pueden ser idénticos o diferentes.

20 Tal y como se utiliza en el presente documento, los términos "un", "uno", "el" y similares se refieren tanto al singular como al plural, a no ser que el contexto lo indique claramente de otra manera. "Una botella" por ejemplo se refiere a una sola botella o más de una botella.

25 También como se usa en el presente documento, la descripción de una o más etapas de método no impide la presencia de etapas de método adicionales antes o después de las etapas citadas combinadas. Etapas adicionales pueden también ser etapas intermedias a aquellas descritas. Además, se comprenderá que la numeración de etapas de proceso o ingredientes es un medio conveniente para identificar actividades discretas o ingredientes y la numeración citada puede ser dispuesta en cualquier secuencia.

30 En donde se presenta un intervalo de números en la solicitud, se entiende que el intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos entre los límites de intervalo afirmados. Un rango de números incluye expresamente números menores que los puntos finales afirmados y aquellos entre el intervalo afirmado. Un intervalo de 1-3, por ejemplo incluye los números enteros, 1, 2 y 3, también cualquier fracción que resida entre estos números enteros.

35 Tal y como se utiliza en el presente documento, "lote principal" se refiere a una mezcla de polímero base, componente orgánico oxidable y metal de transición que será diluida, comúnmente, con por lo menos un polímero base adicional antes de formar un artículo. Como tal, las concentraciones del componente orgánico oxidable y metal de transición son más altas que en el artículo formado.

40 Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones preferidas de la invención con respecto a síntesis de las moléculas y uso de las moléculas para eliminar el oxígeno también como productos que contienen tales eliminadores. Se debe apreciar por los expertos en la técnica que las técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por los inventores que funcionan también en la práctica de la invención y así se puede considerar que constituyen modos preferentes para su práctica. Sin embargo, los expertos en la técnica deben apreciar, a la luz de la presente divulgación, que se pueden hacer muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y todavía obtener un resultado semejante o parecido sin desviarse del espíritu y alcance de la invención.

#### EJEMPLOS

50 Ejemplo 1: Se combinaron 94,9 partes en peso de gránulos de PET secas de grado botella (0,82 I.V.) PET (Heatwave™ CF746, Eastman Chemical Co., EEUU), mediante mezcla en tolva con 4 partes de dibenciladipamida (abreviada como "DBA") (obtenida de Wilshire Technologies, Princeton, N.J., EEUU), una parte de un ionómero de poliéster-Eastman AQ™55S grado polímero (Eastman Chemical Co, Kingsport, TN) y 1000 ppm de polvo de neodecanoato de cobalto. La mezcla combinada fue directamente moldeada por inyección en placas rectangulares sobre la máquina de moldeo por inyección Arburg modelo 320-210-500 a una temperatura de fusión de 265°C y una temperatura del molde de 10°C y un tiempo de ciclo de 40 segundos. Las placas rectangulares eran de 15,9 cm de largo por 4,4 cm de ancho, que tienen cinco secciones iguales con espesores escalonados incrementados de 2 mm, 1,8 mm, 2,5 mm, 3,3 mm y 4 mm.

60 Ejemplo comparativo 1: El procedimiento del ejemplo anterior fue repetido con la exclusión del ionómero de poliéster AQ55S (sin activador) esto es, 95,9 partes de gránulos de PET secos (Heatwave™ CF746) fueron combinadas por mezcla en tolva con 4 partes de DBA y 1000 ppm de neodecanoato de cobalto y luego moldeadas por inyección en placas rectangulares como ya se describió en el ejemplo 1.

65 Prueba de eliminación de oxígeno de placa: Las placas tanto del ejemplo 1 como del ejemplo comparativo 1 fueron probadas en cuanto a depuración de oxígeno al colocarlas (comúnmente 7 placas en cada caso) en un recipiente

de vidrio de boca ancha de 700 ml que contiene 5 g de agua. El recipiente fue sellado herméticamente con una tapa de recipiente de chapa que tiene un septum de goma y luego colocado en una cámara a 38°C. El contenido de oxígeno en el recipiente fue medido periódicamente al insertar una aguja de jeringa a través del septum, extrayendo la muestra de aire y analizando en un analizador de oxígeno de espacio superior Mocon (Mocon Model LC700F, MOCON Modern Controls, Minneapolis, Minn.). Después de una medición del contenido de oxígeno inicial, las mediciones subsiguientes monitorean la disminución de contenido de oxígeno debido a la eliminación de oxígeno en un periodo de varios días. Los datos del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 son mostrados en la figura 1. Cabe señalar que el ejemplo 1 que contiene el ionómero de poliéster AQ55S como activador mostro una velocidad de eliminación de oxígeno significativamente más rápida en comparación con el ejemplo comparativo que no tenía este aditivo activador.

Ejemplo 2: Se combinaron en una mezcla por volteo en tolva 94,9 partes en peso de gránulos de PET secos (Heatwave™ CF746) con 4 partes de dibenciladipamida, una parte de un diéster de poliéster es decir hexanoato de di-2-etilo PEG400, (TegMeR® 809 de Hallstar Co., Chicago, IL, EEUU) y 1.000 ppm de polvo de neodecanoato de cobalto. La mezcla combinada fue directamente moldeada por inyección a placas rectangulares y las placas fueron probadas en cuanto a eliminación de oxígeno como se describe en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1. Los datos de eliminación de oxígeno como se muestra en la figura 1 indican incremento sustancial en la velocidad (esto es, activación) de la eliminación de oxígeno en comparación con el ejemplo comparativo 1 que no contenía el diéster de poliéster como activador.

Ejemplo 3: Se combinaron en una mezcla por volteo en tolva 94,9 en peso de gránulos de PEG secos (Heatwave™ CF746) mezcla en tolva con 4 partes de dibenciladipamida, 0,3 partes de N-hidroxifalimida ("NHPI") (de Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, EEUU) y 1000 ppm de polvo de neodecanoato de cobalto. La mezcla combinada fue directamente moldeada por inyección a placas rectangulares y las placas fueron probadas en cuanto a eliminación de oxígeno como se describe en el ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1. Los datos de eliminación de oxígeno como se muestran en la figura 1 indican incremento sustancial o activación de la eliminación de oxígeno en comparación con el ejemplo comparativo 1 sin NHPI como activador.

Ejemplo 4: Se secaron por completo y se combinaron en una mezcla por volteo en tolva 97 partes en peso de una resina de PET modificada que contiene restos de 5-sulfoisofalato de sodio (ca. 0,2% en moles) y ca. 75 ppm de cobalto (polímero de 2300K de Invista, EEUU) con tres partes en peso de dibenciladipamida (DBA). Esta mezcla de PET-DBA modificada fue directamente moldeada por inyección en una máquina de moldeo por inyección 2003 Battenfeld A800/200H/125HC a 240-260°C a un molde de pre-forma de botella para salsa de tomate (catsup) con acabado de 33 mm de 30 g de una sola cavidad enfriada con agua fría circulante para elaborar las preformas monocapa.

En una segunda etapa, las preformas anteriores fueron moldeadas por soplado y estiramiento con recalentamiento a botellas de monocapa. En el ejemplo presente, las botellas fueron estiradas en una maquina SB0-1 de Sidel que opera a ca. 800 botellas por hora. En el proceso, las pre-formas fueron comúnmente calentadas a una temperatura de superficie de 99°C antes de la operación de soplado. La temperatura de molde de soplado fue de alrededor de 12°C. Las presiones de soplado fueron de alrededor de 3,3 MPa (33 bar). Las botellas obtenidas eran transparentes.

Ejemplo comparativo 2: Se mezclaron completamente por medio de volteo en tolva 97 partes en peso de una resina de PET grado botella estándar (Heatwavem CF746) con tres partes en peso de benciladipamida (DBA) y 2.500 ppm de polvo de neodecanoato de cobalto. La combinación íntimamente mezclada fue directamente moldeada por inyección en la misma máquina de moldeo por inyección Battenfield y condiciones de proceso como se describe anteriormente en el ejemplo 4, en el mismo molde de preforma para fabricar las preformas de monocapa de botella para salsa de tomate con acabado de 30g/33 mm.

En una segunda etapa, las preformas anteriores fueron moldeadas por soplado y estiramiento con recalentamiento en botellas monocapa en la misma máquina de SBO-1 de SIDEL utilizando condiciones de moldeo por soplado similares como se describe anteriormente en el ejemplo 4. Estas botellas monocapa obtenidas también fueron claras.

Preformas y botellas monocapa de "PET control" fueron fabricadas a partir de PET al 100% (Heatwavem CF746) bajo las mismas condiciones de moldeo de preforma y condiciones de moldeo por soplado y estiramiento por recalentamiento como se describe anteriormente.

Pruebas de eliminación de oxígeno en botella (pruebas de Orbisphere): Las botellas del ejemplo 4, ejemplo comparativo 2 y PET control fueron probadas en cuanto a desempeño de eliminación de oxígeno utilizando el equipo de pruebas orbisphere estándar (Orbisphere, Ginebra, Suiza). Normalmente, cada botella se carga en un relleno de banco de orbisphere y después de un lavado inicial con hidrógeno, se llena con agua desoxigenada (contenido de O<sub>2</sub> <100 ppb) y se sellan con un sello de papel aluminio. Después de que varias botellas de cada composición se han llenado y sellado, se almacenaron bajo condiciones ambientales durante el periodo de prueba de vida requerido mientras que el contenido de oxígeno o entrada de oxígeno a las botellas era controlado

mediante la eliminación periódica de al menos tres botellas a la vez para medir el contenido de oxígeno utilizando el dispositivo de muestra modelo Orbisphere 29972 conectado al analizador de Orbisphere modelo 3600. Para cada medición, el sello de la botella es perforado y el líquido es forzado a salir de la botella con 138 kPa (20 psi) de nitrógeno y a través del analizador del sensor de Orbisphere. Después que el 30-50% del líquido se ha eliminado, la medición es estable y la lectura del contenido de oxígeno se registra. Un promedio de 3 a 5 lecturas se toman para cada medición periódica.

Los datos de orbisphere mostrados en la figura 2 indican claramente el desempeño de eliminación de oxígeno significativamente superior para las botellas fabricadas de las composiciones de la invención del ejemplo 4 que no exhibe ningún periodo de inducción y entrada de oxígeno insignificante (< 0,016 ppm) después de 17 semanas de almacenamiento. Al parecer, el resto de ionómero de sulfoisofalato en el PET está funcionando como activador para la eliminación de oxígeno por el 3% de DBA y 80 ppm de Co contenido en el mismo. En contraste, el ejemplo comparativo 2 que contenía el mismo 3% de DBA en un PET estándar sin ningún resto de activador mostró una propiedad de eliminación de oxígeno escasa aun con 2500 ppm de neodecanoato de cobalto agregado como catalizador. Consecuentemente, estas botellas mostraron una entrada de oxígeno significativa (> 3,4 ppm en 17 semanas). La botella control de PET que no tiene ninguna propiedad de eliminación de oxígeno, mostró comprensiblemente una entrada de oxígeno significativa (> 3,8 ppm en 17 semanas, >4ppm en 21 semanas), a través de una permeación de oxígeno estable.

Ejemplo 5: En este experimento, las composiciones de la invención se usaron como la capa de barrera en una preforma de botella moldeada de co-inyección de tres capas. Las preformas de tres capas fueron elaboradas mediante un proceso de moldeo de co-inyección secuencial que consiste de dos alimentaciones de extrusor separadas. En el extrusor de alimentación de PET (extrusor "A" se calienta a 260-270°C), y se usa un PET grado botella (Heatwave™CF746) secado a un bajo contenido de humedad <10 ppm. En el extrusor de alimentación de resina de barrera (extrusor "B" se calienta a 240-260°C), se usa un PET modificado por sulfoisofalato (polímero 2.300K de Invista, USA) que fue combinado por mezcla en tolva con 6% de dibenciladipamida (DBA) y 2.500 ppm de neodecanoato de cobalto fue alimentada al extrusor. Las dos alimentaciones fundidas de los extrusores A y B fueron moldeadas por coinyección secuencialmente, utilizando una máquina de moldeo por coinyección 2003 Battenfeld A800/200H/125HC a una sola cavidad de una preforma de botella de salsa de tomate con acabado de 30 g 33 mm para formar una preforma de tres capas con la capa media del material de mezcla de PET de barrera que comprende cerca del 40% del peso de preforma total. El tiempo de ciclo para el moldeo fue de 30 segundos.

En una según etapa, las preformas de tres capas anteriores fueron moldeadas por soplado con estiramiento y recalentamiento a botellas de tres capas. En el ejemplo presente, las botellas fueron sopladas por estiramiento en una máquina Sidel SB0-1 que opera a cerca de 800 botellas por hora. En el proceso, las preformas fueron normalmente calentadas a una temperatura superficial de 99°C antes de la operación de soplado. La temperatura de moldeo por soplado fue de alrededor de 12°C. Las presiones de soplado fueron de alrededor de 3,3 MPa (33 bar). Las botellas de tres capas así obtenidas fueron bastante claras. Estas botellas fueron probadas en cuanto a desempeño de eliminación de oxígeno utilizando el mismo protocolo de prueba de Orbisphere como se describe anteriormente en el ejemplo 4. Los datos mostrados en la figura 3 indican claramente las excelentes propiedades de eliminación de oxígeno (< 0,085 ppm de O<sub>2</sub> en 17 semanas) para estas botellas en contraste con las botellas de tres capas del ejemplo comparativo 3 que mostraron propiedades de eliminación de oxígeno escasas (> 2,5 ppm de entrada de oxígeno en 17 semanas).

Ejemplo comparativo 3: En este experimento, las botellas de tres capas fueron fabricadas de manera similar a aquellas en el ejemplo 5, excepto que se usó el PET estándar (Heatwave™CF746). En el extrusor de alimentación de resina de barrera (extrusor "B" calentado a 240-260°C), una mezcla de 94% en peso de un PET grado botella estándar (Heatwave™CF746) mezclado con 6% de dibenciladipamida (DBA) y 2.500 ppm neodecanoato de cobalto fue introducido alimentada en el extrusor. En el extrusor 'A' (calentado a 240-260°C), la alimentación consistía de PET estándar a 100% (Heatwave™CF746). Las dos alimentaciones de masas fundida de los extrusores A y B fueron secuencialmente moldeadas por coinyección a una sola cavidad de una preforma de botella de salsa de tomate con acabado de 30 g 33 mm para formar una preforma de tres capas con la capa media del material de mezcla de PET que comprende cerca del 40% del peso total de la preforma.

Las preformas anteriores de tres capas se moldearon por soplado y estirado por recalentamiento en botellas de tres capas como se describe anteriormente. Estas botellas fueron probadas en cuanto a desempeño de eliminación de oxígeno utilizando el mismo protocolo de prueba de Orbisphere como se describe anteriormente. Estos datos, como se muestra en la figura 3, indican claramente escasas propiedades de eliminación de oxígeno para estas botellas (> 2,5 ppm de entrada de oxígeno) en comparación con las botellas del ejemplo 5.

Ejemplo 6: En este experimento, las preformas de tres capas fueron fabricadas mediante el mismo proceso de moldeo por coinyección secuencial como se describe anteriormente. En el extrusor "A", se usó PET al 100% (Heatwave™CF746) en el extrusor de alimentación de resina de barrera (extrusor "B"), se usó una mezcla seca de PET al 93% en peso (polímero 2.300K de Invista, EEUU), 6% en peso de dibenciladipamida (DBA), 2.500 ppm de neodecanoato de cobalto y 1% en peso de polietilenglicol (Carbowax Sentry PEG8000 de Dow Chemical, EEUU) se alimentó al extrusor. Las dos alimentaciones de masas fundida de los extrusores A y B fueron secuencialmente

moldeadas por coinyección a una sola cavidad de la preforma de botella de salsa de tomate con acabado de 30 g 30 mm para formar una preforma de tres capas con la capa media del material de mezcla de PET de barrera que comprende cerca del 40% del peso total de la preforma.

- 5 Las preformas de tres capas anteriores fueron luego moldeadas por soplado con estiramiento por calentamiento a botellas de tres capas y probadas como antes en cuanto a desempeño de eliminación de oxígeno utilizando el protocolo de prueba de Orbisphere. Los datos mostrados en la figura 3 indican claramente las excelentes propiedades de eliminación de oxígeno botellas en ( $< 0,085$  ppm de  $O_2$  en 17 semanas) para estas botellas en contraste con las botellas de tres capas del ejemplo comparativo 3 ( $> 2,5$  ppm  $O_2$  en 17 semanas).

10

Ejemplo 7: En este experimento, las botellas de tres capas fueron fabricadas con las composiciones de eliminación de oxígeno activadas en las capas superficiales interna y externa (capa A). Las preformas de tres capas fueron fabricadas dentro del mismo proceso de moldeo de coinyección secuencial como se describe anteriormente. En el extrusor "A" una mezcla seca de 96% en peso de resina de PET (polímero 2.300K de Invista, EEUU), 4% en peso de dibenciladipamida (DBA) fue alimentada mientras que en el extrusor "B" (la alimentación de capa media), se usaron gránulos de 100% de PET (Parastar™9000, Eastman Chemical Co., EEUU). Las dos alimentaciones de masas fundida de los extrusores A y B fueron moldeadas por coinyección a una sola cavidad de pre-forma de botella de salsa de tomate de 30 g para formar una preforma de tres capas con el material de combinación de PET de barrera que comprende cerca de 30% en cada una de las dos capas superficiales (capa A) mientras que la capa media consiste de PET puro, cerca del 40% de total de la preforma.

15

20

Las preformas de tres capas anteriores fueron moldeadas por soplado de estiramiento de recalentamiento a botellas de tres capas como antes y probadas en cuanto a desempeño de eliminación de oxígeno utilizando la misma prueba de orbisphere como se describe anteriormente. Los datos de Orbisphere indican claramente las excelentes propiedades de eliminación de oxígeno para estas botellas ( $<8$  ppb de  $O_2$  en 35 días) en comparación con las botellas del ejemplo comparativo 4 (1.425 ppb de  $O_2$  en 35 días) o una botella monocapa de control fabricada del polímero 2.300K (1.250 ppb de  $O_2$  en 35 días).

25

Ejemplo comparativo 4: En este experimento, las botellas de tres capas fueron fabricadas de manera similar a aquellas en el ejemplo 7 excepto usando una mezcla de 96% en peso de un PET grado botella estándar (Parastar™9000) mezclado con 4% en peso de dibenciladipamida (DBA) y 1500 ppm de neodecanoato de cobalto fue alimentado al extrusor 'A'. En el extrusor 'B', se alimentaron gránulos de PET al 100% (Parastar™9000). Las dos alimentaciones de masa fundida de los extrusores A y B fueron secuencialmente moldeadas por coinyección en una sola cavidad de una preforma de botella de salsa de tomate con acabado de 30 g 33 mm para formar una preforma de tres capas con el material de mezcla de PET que comprende cerca de 30% en cada una de las dos capas superficiales (capa A) mientras que la capa media consistía de PET puro, cerca del 40% del peso total de la preforma.

30

35

Las preformas de tres capas anteriores fueron moldeadas por soplado y estirado por recalentamiento a botellas de tres capas como se describe anteriormente. Estas botellas fueron probadas en cuanto desempeño de eliminación de oxígeno utilizando el mismo protocolo de prueba de Orbisphere como se describe anteriormente. Los datos de orbisphere indicaron escasas propiedades de eliminación de oxígeno para estas botellas ( $>1.400$  ppb de entrada de oxígeno en 35 días) en comparación con las botellas del ejemplo 6 ( $<8$  ppb de  $O_2$  en 35 días).

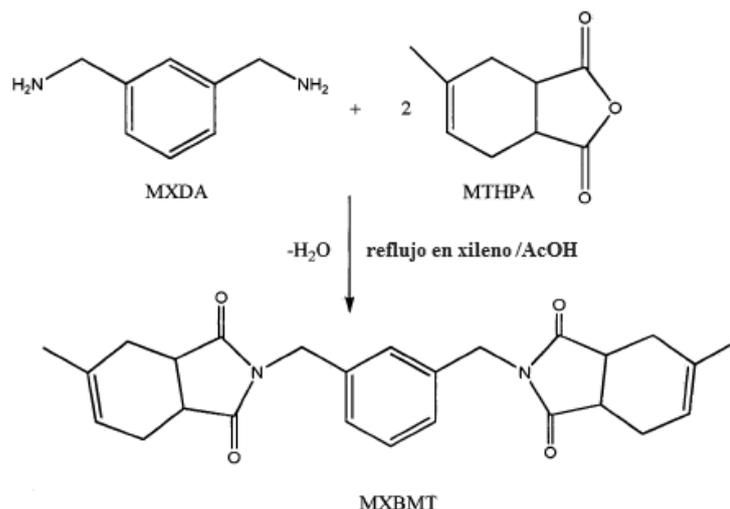
40

La botella monocapa de PET control (polímero 2300K) se fabricó de preformas monocapa utilizando una sola alimentación del extrusor como se describe anteriormente. Estas botellas no mostraron eliminación de oxígeno ( $>1.200$  ppb  $O_2$  en 35 días) similar a las botellas de PET de monocapa convencionales.

45

Ejemplo 8: Síntesis y evaluación de eliminación de oxígeno de MXBMT

50



Una mezcla de xileno (1,5 L) y ácido acético glacial (1,5 L) se cargó en un recipiente de reacción de 5 L equipado con un conjunto de trampa Dean-Stark /condensador de reflujo y un agitador mecánico (una trampa de Dean Stark es un dispositivo de laboratorio eficiente usado para separar continuamente el agua que es producida durante una reacción como producto secundario e impulsa la reacción a la consumación). Al reactor de 5 L anterior que contiene la mezcla de solventes se agregaron gradualmente con agitación, 518,5 gramos (3,12 moles) de anhídrido metilo tetrahidroftálico (disponible bajo el nombre comercial ECA1000 de Dixie Chemical Company Inc., Houston, TX, EEUU). La mezcla de reacción fue calentada gradualmente a 100-120°C mientras que se agita. A la solución caliente resultante se le agregaron 215,4 gramos (1,56 moles) de m-xilileno diamina (de Sigma-Aldrich) gradualmente a tal velocidad que el reflujo permanecía bajo control. Durante la adición, una reacción comienza a tener lugar y el agua formada como producto secundario se comienza a acumular y a separarse como una capa densa de la mezcla de xileno/ácido acético condensada en la trampa de Dean Stark.

Durante la adición de m-xilileno diamina, que se realizó durante un periodo de 30 minutos, la mezcla de reacción siguió siendo clara a esta temperatura sin ninguna suspensión visible formada. El reflujo de la mezcla de reacción fue proseguido por un periodo adicional de 4 horas. Durante este periodo, el agua formada como producto secundario de la reacción fue recolectada continuamente como una capa inferior en el aparato de Dean Stark y fue drenada periódicamente tanto como sea necesario. La consumación de la reacción fue monitoreada al probar una pequeña muestra de la mezcla de reacción con cromatografía de capa delgada (TLC). Al final del periodo de reflujo de 4 horas, el análisis de TLC de la mezcla de reacción cruda mostro que la reacción estaba esencialmente completa.

El disolvente (mezcla de xileno/ácido acético) de la mezcla de reacción fue luego separado mediante destilación bajo presión reducida y el producto de reacción fue disuelto en cloruro de metileno, lavado sucesivamente con solución de HCl 1 N acuosa, solución de bicarbonato de sodio saturada acuosa y agua. Luego, la solución de cloruro de metileno resultante fue secada sobre sulfato de sodio anhidro, concentrada mediante evaporación del solvente y purificada a través de columna de gel de sílice. El producto fue luego separado al vacío para separar todo el cloruro de metileno residual con el fin de aislar 560 gramos del producto puro en forma de un gel / aceite viscoso. Tal y como se muestra en la figura 4, la RMN de protón confirmó la estructura y pureza del producto.

Para ilustrar su capacidad de eliminación de oxígeno, una muestra de MXBMT (15g) se colocó en un vial con gran espacio superior (932 ml) al cual se agregó una mezcla de neodecanoato de cobalto (2.500 ppm) y n-hidroxifitalimida (1.000 ppm) como catalizador y co-catalizador respectivamente. El frasco se selló con un septum de goma que contiene una tapa y se mantuvo en un horno a 75°C-83°C. El contenido de oxígeno en el recipiente fue medido periódicamente al extraer una muestra de gas con una jeringa y al analizarlo en un equipo de analizador de oxígeno de espacio superior MOCON (disponible de MOCON Modern controls, Minneapolis, Minn.). Después de una medición del contenido de oxígeno inicial, las mediciones subsiguientes monitorean la disminución de contenido de oxígeno debido a la eliminación de oxígeno en un periodo de varios días. Los datos de este ejemplo se enumeran enlistados en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos de eliminación de oxígeno de MXBMT

# días →	0	1	2	8
% de contenido de oxígeno en el frasco	20,1	15,9	15,8	10,9

NOTA: Se inyectó una pequeña cantidad de agua (0,2 gramos) en el recipiente después de 7 días.

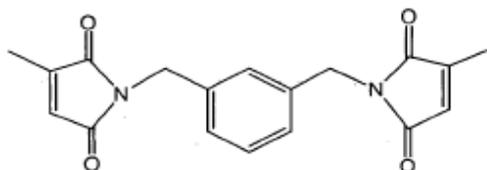
Los datos anteriores ilustran que MXBMT es apto para eliminar el oxígeno del aire contenido en el recipiente agotando el contenido de oxígeno de 20,1% a 10,9% en 8 días.

5

Ejemplo 9: MXBC como depurar de oxígeno

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

10



*m-xilileno-bis (citraconimida)*

El MXBC está disponible comercialmente por medio de Flexys EEUU, bajo el nombre comercial de Perkalink 900, un producto químico de caucho.

15

Se mezclaron por agitación 99 partes en peso de gránulos de PET secos en un tambor tolva con una parte de MXBC y 2.500 ppm de polvo de neodecanoato de cobalto. La mezcla combinada fue moldeada directamente en la 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 espesores graduales incrementados de 2 mm, 1,8 mm, 2,5 mm, 3, 3 mm y 4 mm. Las placas fueron probadas en cuanto a eliminación de oxígeno al colocarlas (típicamente 7) en un frasco de vidrio de 0,946 litros (32 onzas) que contiene 29,5 ml (una onza) de agua. El recipiente se tapa con un septum de goma. El contenido de oxígeno en el recipiente se midió periódicamente al insertar una aguja de jeringa a través del septum, extrayendo una muestra de gas y analizando en un equipo analizador de oxígeno de espacio superior de MOCON (disponible de MOCON Modern Controls, Minneapolis, Minn.) Después de una medición del contenido de oxígeno inicial, las mediciones subsecuentes supervisaron la disminución de contenido de oxígeno debido a la eliminación de oxígeno en un periodo de varios días. Los datos de este ejemplo son se enumeran en la Tabla 2 y muestran una disminución en el contenido de oxígeno en el frasco que contiene las placas, ilustrando su rendimiento en la eliminación de oxígeno.

20

25

Tabla Tabla 2: Datos de eliminación de oxígeno de MXBC

30

# 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

Ejemplo 10: Una mezcla de 140 g de m-xilileno-bis(citraconimida), 5,6 g de neodecanoato de cobalto y 6854 g de gránulos de PET secas fue combinada por mezcla por volteo en tolva. La combinación fue usada como la capa de barrera de una preforma de botella moldeada por co-inyección de tres capas. Las pre-formas de tres capas fueron elaboradas durante un proceso de co-inyección secuencial que consiste de dos alimentaciones de extrusor separadas. El extrusor de alimentación de PET (extrusor "A" calentado a 260-270°C), se usó un PET grado botella comercial (PET de 0.85 IV de M&G) secado a un contenido de humedad de < 10 ppm. En el extrusor de alimentación de resina de barrera (extrusor "B" calentado a 240-260°C), la mezcla de PET que contiene el eliminador de oxígeno (MXBC) y neodecanoato de cobalto fue alimentada al extrusor. Las dos alimentaciones fundidas de los extrusores A y B fueron secuencialmente moldeadas por inyección, utilizando una máquina de moldeo de co-inyección 2003 Battenfeld A800/200H/125HC a una sola cavidad de preforma de botella de salsa de tomate con acabado de 30 g 33 mm para formar una pre-forma de 3 capas con la capa media del material de mezcla de PET de barrera que comprende cerca de 40% del peso de pre-forma total. El tiempo del ciclo para el moldeo fue de alrededor de 30 segundos.

35

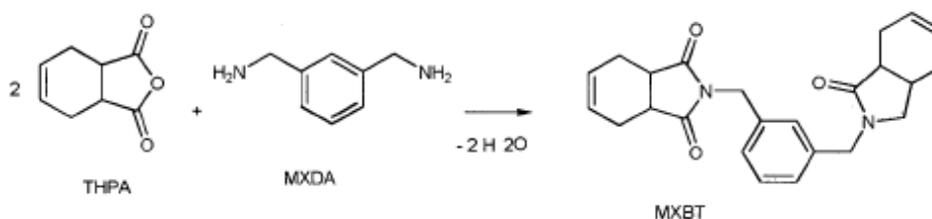
40

45

En una 2ª etapa, las pre-formas de multicapas anteriores fueron moldeadas por soplado de estiramiento de recalentamiento a botellas de multicapas. En el ejemplo presente, las botellas fueron sopladas por estiramiento en una maquina Sidel SB0-1 que opera cerca de 800 botellas por hora. En el proceso, las pre-formas fueron comúnmente calentadas a una temperatura de superficie de 99°C antes de la operación de soplado. La temperatura de moldeo por soplado fue de alrededor de 12°C. Las presiones de soplado fueron de alrededor de 33 bar. Las botellas obtenidas fueron claras y no mostraron fallas de deslaminación principales en pruebas de caída angular de 1,8 metros (6 pies).

50

Ejemplo 11: Síntesis de m-xilileno-bis(tetrahydroftalimida)('MXBT')



A una mezcla de 1,5 de xileno y 1,5 litros de ácido acético glacial en un recipiente de reacción de 5 litros equipado con una trampa de Dean-Stark, se añadieron 541 gramos (3, 55 moles) de anhídrido tetrahidroftálico (THPA). La mezcla se calentó a 100-120°C. A esta solución caliente se añadieron 242 gramos (1,78 moles) de m-xilileno diamina (MXDA) a tal velocidad que el reflujo permanecía bajo control. Durante la adición, la mezcla de agua/ácido acético se comienza a separar de la mezcla de xileno/ácido acético en la trampa de Dean Stark. La adición se llevó a cabo en un periodo total de 30 min. Después de 4 horas adicionales bajo reflujo, la cromatografía de capa delgada demostró que la reacción estaba completa. El disolvente luego se evaporó bajo presión reducida y el producto sólido se disolvió en cloruro de metileno, se lavó sucesivamente con 1N HCl, saturado, agua y luego secado sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solución luego se concentró y el producto se recrystalizó como un sólido blanco (rendimiento: 550 g). Como se muestra en la figura 5, la RMN de protón confirmó la estructura y alta pureza (>99%) de MXBT.

**Ejemplos 12 a 18:** Moldeo por inyección y medición de eliminación de oxígeno de placas de mezcla de PET-MXBT

Se secaron completamente gránulos de PET grado botella comercial (Heatwave CF746, Eastman) y luego se mezclaron en un tambor con varios niveles de MXBT (del ejemplo 11) y neodecanoato de cobalto como catalizador e incluyendo un compuesto de activación opcional tal como N-hidroxifitalimida, diéster de polietilenglicol de bajo peso molecular (Tegmer 609 de Hallstar) o una polivinilpirrolidona de bajo peso molecular (Luvitek, de BASF). Las composiciones específicas de los ejemplos 12-18, se muestran en la Tabla 3. En cada caso, la mezcla de PET-MXBT combinada fue moldeada directamente en la 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 incrementados de 2 cm, 1,8 cm, 2,5 cm, espesores graduales 3,3 cm y 4 cm. Las placas fueron probadas en cuanto a eliminación de oxígeno al colocarlas (comúnmente 7) en un frasco vidrio de 946 ml (32 onzas) que contiene una 29,9 ml (una onza) de agua. El recipiente se tapó con una tapa que tiene un septum de goma. El contenido de oxígeno en el recipiente fue medido periódicamente al insertar una aguja de jeringa a través del septum, extrayendo una muestra de gas y analizando en un equipo de analizador de oxígeno de espacio superior MOCON (MOCON Modern Controls, Minneapolis, Minn.). Después de una medición del contenido de oxígeno inicial, las mediciones subsiguientes monitorean la disminución de contenido de oxígeno debido a la eliminación del oxígeno en un periodo de varios días. Los datos de eliminación de oxígeno como se muestra en la figura 6 y 7 ilustran claramente el excelente desempeño de eliminación de oxígeno de MXBT en la matriz de PET en comparación con el control de PET.

**Tabla 3: Composiciones de mezcla de PET-MXBT para el moldeo de placa y pruebas de eliminación de oxígeno**

Ejemplo	Composición de la placa moldeada	Temperatura de prueba de eliminación (°C)
12	PET + 3% MXBT + 0,1% + 0,5% CoNeo NHPI	50
13	PET + 3% MXBT + 0,1% CoNeo + 1% de PVP	50
14	PET + 6% MXBT + 0,1% + 0,5% CoNeo NHPI	50
15	PET + 6% MXBT + 0,1% CoNeo + 1% de PVP	50
16	PET + 4% MXBT + 0,1% CoNeo	38
17	PET + 4% MXBT + 0,1% Coneo + 1% Tegmer 609	38
18	PET + 4% MXBT + 0,1% + 0,3% CoNeo NHPI	38

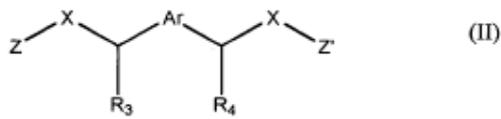
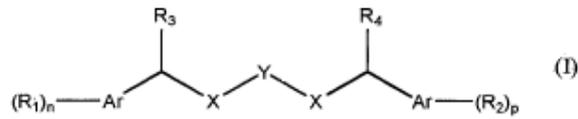
Los ejemplos y descripción anteriores de las realizaciones preferidas se deben tener como ilustrativos en lugar de limitantes para la presente invención tal como se define en las reivindicaciones. Como fácilmente se apreciará, numerosas variaciones y combinaciones de los elementos resumidos anteriormente pueden ser utilizadas sin desviarse de la presente invención como se resume en las reivindicaciones. Tales variaciones no se consideran como una desviación del alcance de la invención y todas estas variaciones están destinadas para que sean incluidas dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición que comprende:

a) un polímero base de poliéster;

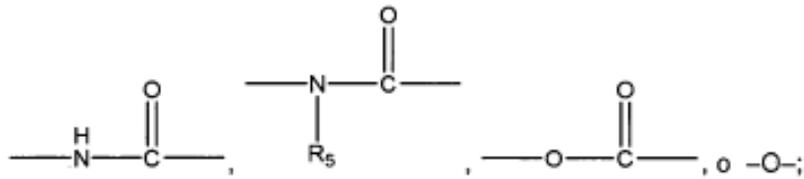
10 b) al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico seleccionado del grupo que consiste en: un compuesto de fórmula (I) o (II):



en donde ,

Ar es arilo o heteroarilo;  
X es

15



Y es alquileno, cicloalquileno, o arileno;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H o alquilo;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo;

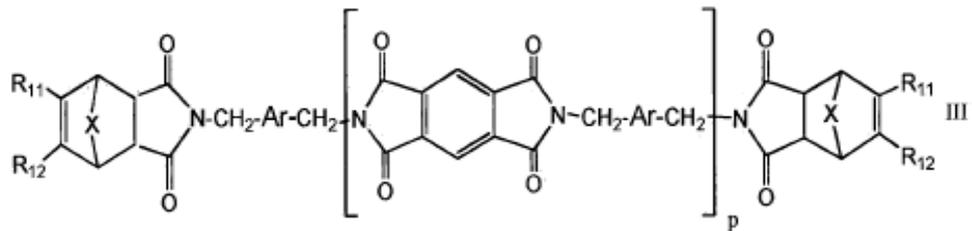
20

R<sub>5</sub> es alquilo, cicloalquilo, o arilo;

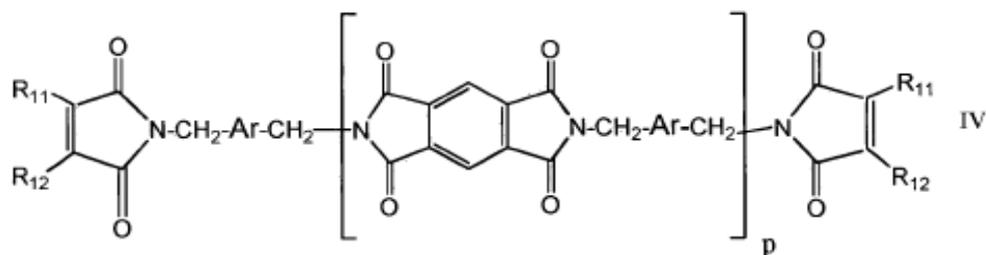
Z y Z' son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo; y

n y p son cada uno independientemente 0, 1, 2, 3, 4, ó 5;

y un compuesto de fórmula III o IV:

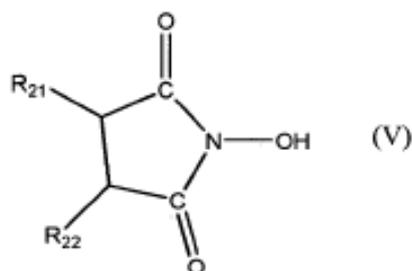


25



en donde,

- 5 Ar es un resto de o-, m-, o resto de p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o un resto de naftaleno; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo;
- X es O, ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>;
- 10 n = 0, 1, ó 2; y  
p = 0, 1, ó 2;
- 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; y
- 15 d) al menos un compuesto activador seleccionado de entre el grupo que consiste en:
- (i) un ionómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato,
  - (ii) un derivado de poliol, y
  - (iii) una N-hidroxiimida,
- 20 en el que el al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y en donde el al menos un compuesto activador está presente en una cantidad de 0,01 a 5 por ciento en peso de la composición.
- 25 2. La composición de la reivindicación 1 en la que el al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico es:
- el compuesto de fórmula (I), que es adipamida de dibencilo; o
  - el compuesto de fórmula III, que es m-xilileno-bis (tetrahidroftalimida).
- 30 3. La composición de la reivindicación 1, en la que al menos un metal de transición es cobalto.
4. La composición de la reivindicación 1 en la que el polímero base de poliéster es tereftalato de polietileno.
5. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición; preferiblemente
- 35 en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición; más preferiblemente en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso basado en el peso de la composición.
- 40 6. La composición de la reivindicación 1 en la que la concentración del metal de transición es de 30 a 150 ppm.
7. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto activador es un derivado de poliol; preferiblemente
- el derivado de poliol es un dialquil-éter dialquil-éster o un polialquilen-éster di-alquiléster.
- 45 8. La composición de la reivindicación 1 en el que el compuesto activador es una N-hidroxiimida; preferiblemente la N-hidroxiimida es un compuesto de fórmula (V):



en la que  $R_{21}$  y  $R_{22}$  cada uno independientemente pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico.  $R_{21}$  y  $R_{22}$  pueden formar un anillo junto con los átomos de carbono a los que están unidos.  $R_{21}$  y/o  $R_{22}$  pueden formar un doble enlace de carbono-carbono con los átomos de carbono a los que están unidos; más preferiblemente

5

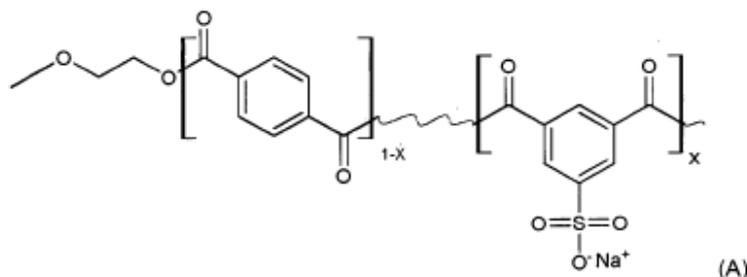
la N-hidroxileimida se selecciona del grupo que consiste en: N-hidroxisuccinimida, N-hidroximaleimida, N, N'-dihidroxiciclohexantetracarboxilica diimida, N-hidroxiftalimida, N-hidroxitetracloroftalimida, N-hidroxitetrabromoftalimida, N-hidroxihexahidroftalimida, 3-sulfonilo-N-hidroxiftalimida, 3-metoxycarbonil-N-hidroxiftalimida, 3-metil-N-hidroxiftalimida, 3-hidroxi-N-hidroxiftalimida, 4-nitro-N-hidroxiftalimida, 4-cloro-N-hidroxiftalimida, 4-metoxi-N-hidroxiftalimida, 4-dimetilamino-N-hidroxiftalimida, 4-carboxi-N-hidroxihexahidroftalimida, 4-metil-N-hidroxihexahidroftalimida, imida de ácido N-hidroxi, imida N-hidroxi himica, imida N-hidroxitrimelítica, diimida N, N-dihidroxi piromelítica y sus mezclas; más preferiblemente la N-hidroxileimida es N-hidroxiftalimida.

10

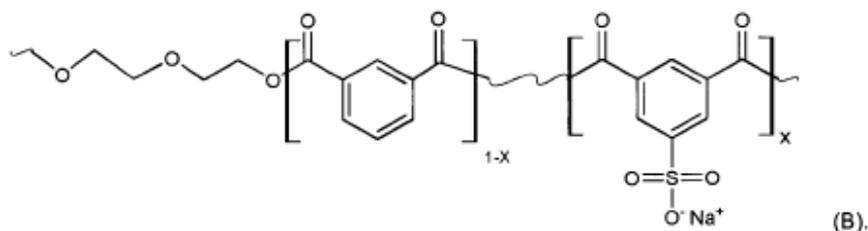
9. La composición de la reivindicación 1 en donde el compuesto activador es un ionómero de poliéster que contiene un resto de sulfoisofalato; preferiblemente

15

el ionómero de poliéster que contiene un resto sulfoisofalato es un copolímero de PET modificado con sal sódica del ácido 5-sulfoisofáltico como comonomero (A) o un copoliéster amorfo de dietilenglicol, ácido isoftáltico y 5-sulfoisofalato de sodio (B):



20



(B).

10. La composición de la reivindicación 1 en la que al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico se selecciona de entre el grupo constituido por: m-xilileno-bis- (tetrahydroftalimida), m-xilileno-bis- (metilentetrahydroftalimida), m-xilileno-bis- (octenilsuccinimida), m-xilileno-bis-citraconimida, m-xilileno-bis (metilnadimida), y m-xilileno-bis (nadimida); preferiblemente

25

el compuesto orgánico oxidable no polimérico es dibencil adipamida y el compuesto activador es N-hidroxiftalimida.

11. Pared para envases que comprende al menos una capa, caracterizada porque dicha capa comprende una composición de las reivindicaciones 1-10.

30

12. La pared de la reivindicación 11 en la que el envase es un recipiente monocapa.

13. La pared de la reivindicación 11 en la envase es un recipiente multicapa.

35

(Todos con 200 ppm de Co: Ejemplo comparativo 1 sin activador: placas moldeadas en recipiente de vidrio sellado a 38°C, análisis de oxígeno de espacio superior)

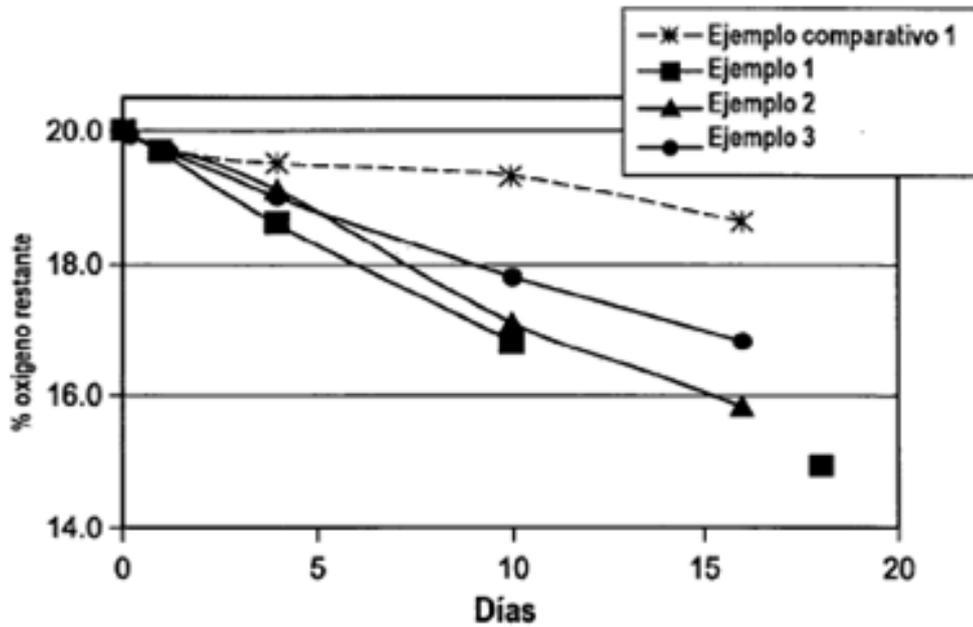


FIG. 1

Efecto de los activadores sobre la eliminación de oxígeno de mezclas de PET con 4% de DBA (Ejemplos 1,2 y3)

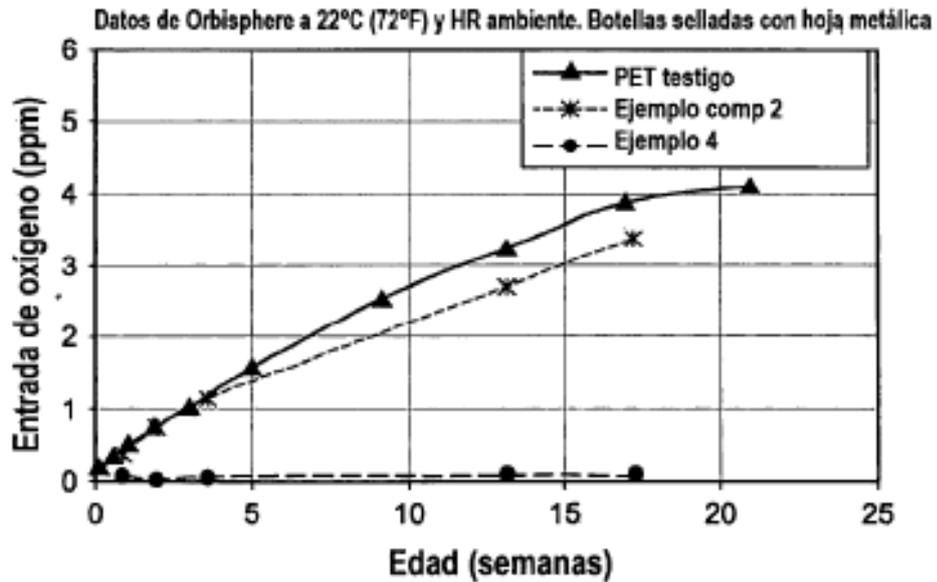
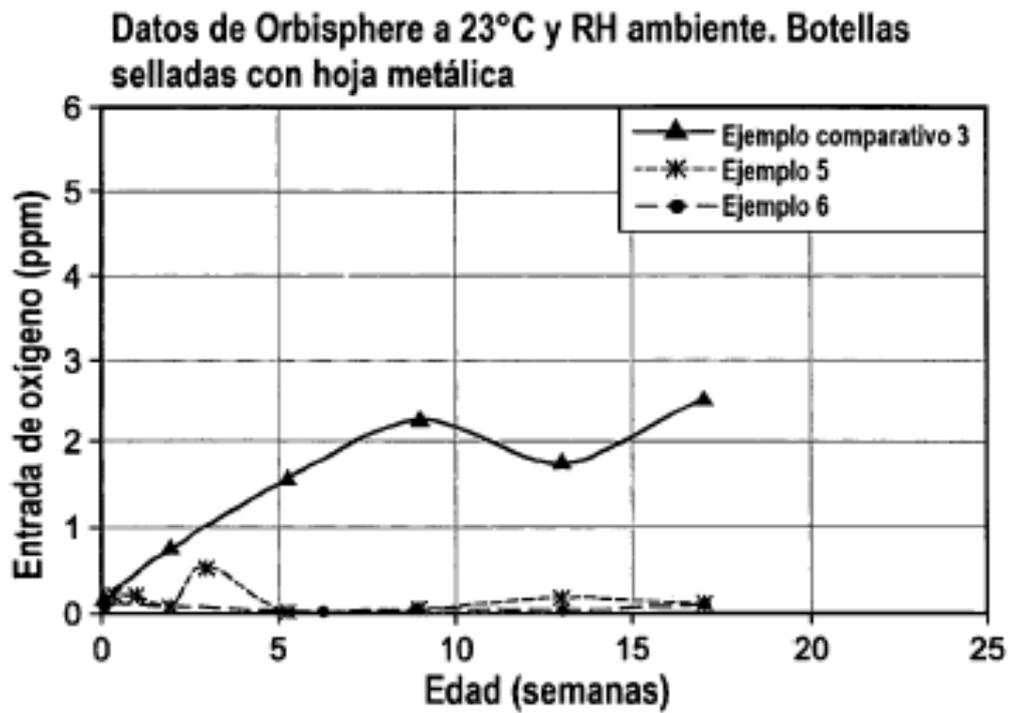


FIG. 2

Eliminación de oxígeno en botellas monocapa de composiciones de PET de la eliminación de oxígeno de ejemplo 4 frente a ejemplo comparativo 2 y control PET



**FIG. 3**

Eliminación de oxígeno en botellas PET de 3 capas con capa central como activador/eliminador de las composiciones de los ejemplos 5 y 6 frente al ejemplo comparativo 3 sin activador

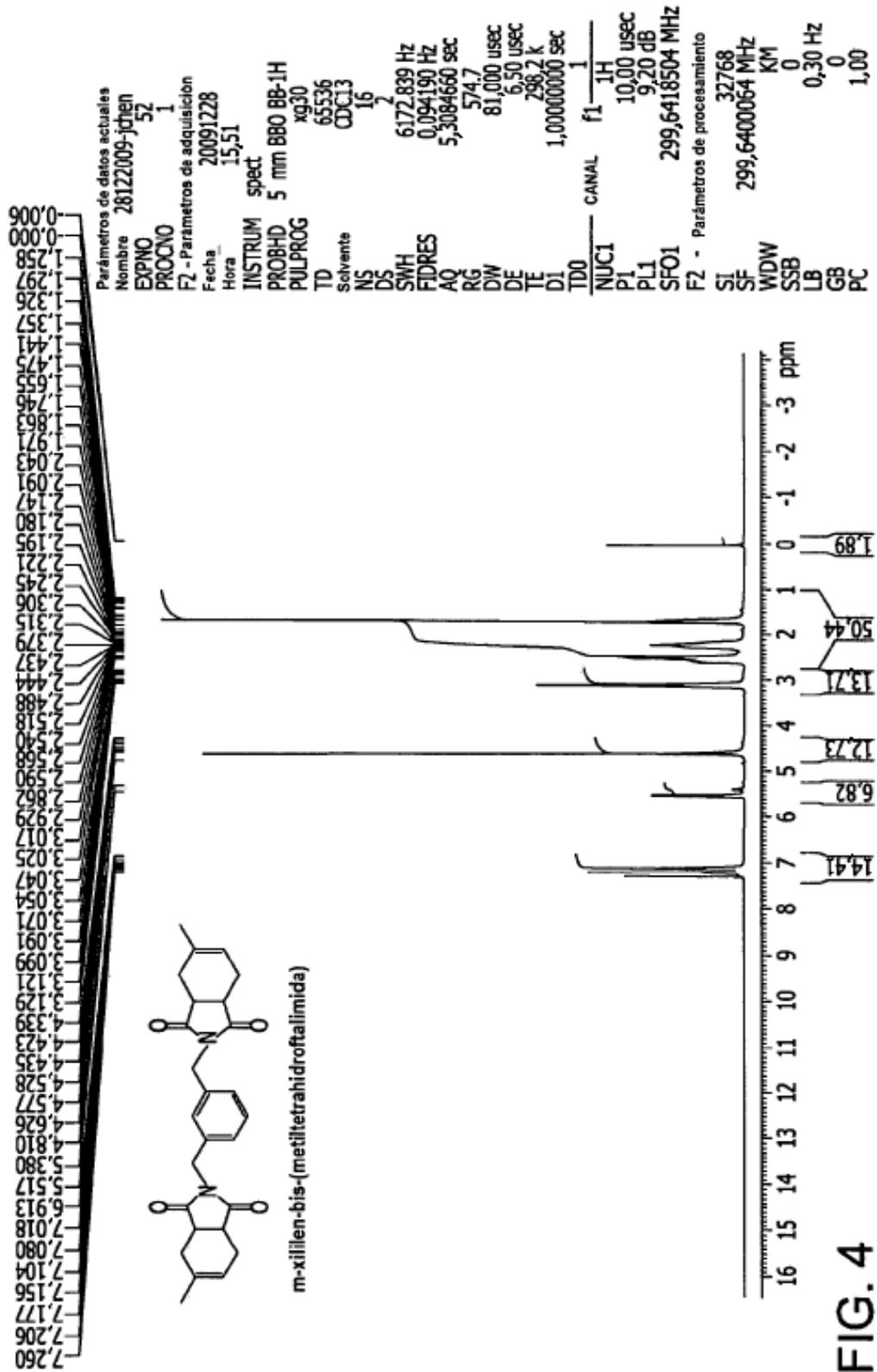


FIG. 4



Datos de eliminación de oxígeno en composiciones de mezcla de PET-MXBT de los ejemplos del 12 al 15 (placas moldeadas en envases de vidrio sellado a 50°C, analizando el oxígeno en espacio superior)

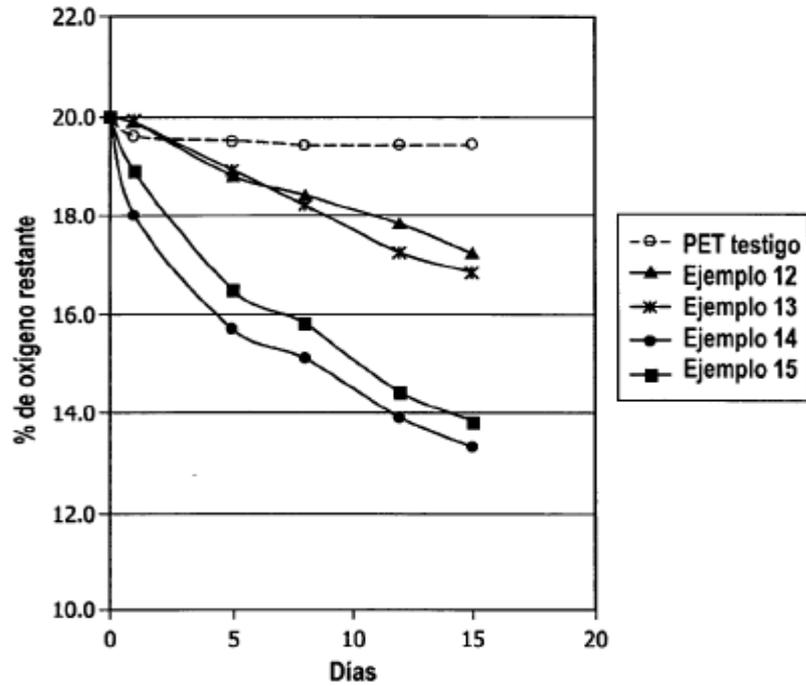


FIG. 6

Datos de eliminación de oxígeno en composiciones de mezcla de PET-MXBT de los ejemplos del 16 al 18 (placas moldeadas en envases de vidrio sellado a 38°C, analizando el oxígeno en espacio superior)

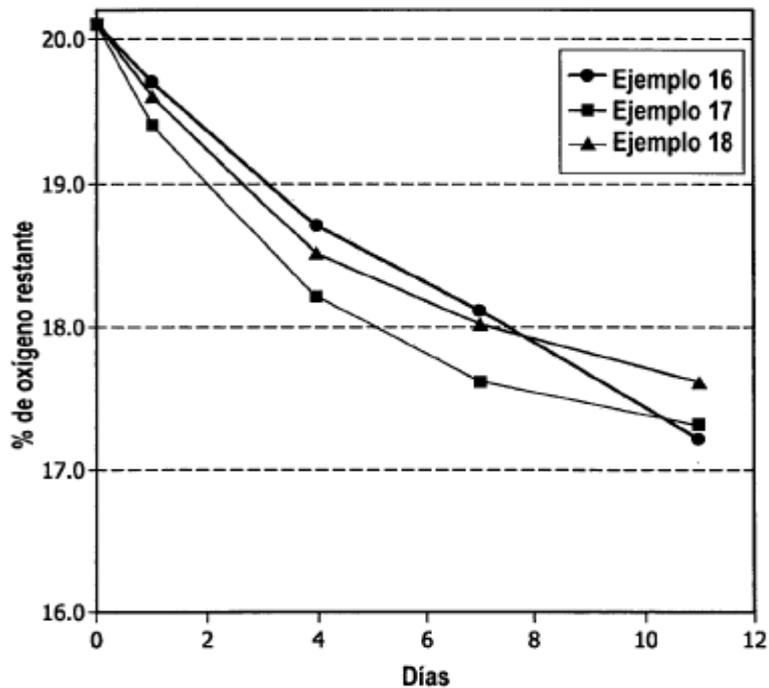


FIG. 7