(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 586 564**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/00	(2006.01)
C08K 3/08	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)
B65D 81/26	(2006.01)
C08K 5/10	(2006.01)
C08K 5/20	(2006.01)
C09K 3/10	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013** **E 13712991 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016** **EP 2850128**

(54) Título: **Composiciones para la eliminación de oxígeno bajas en fósforo que no requieren periodo de inducción**

(30) Prioridad:

16.05.2012 US 201261647745 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2016

(73) Titular/es:

GRAHAM PACKAGING COMPANY, L.P. (100.0%)
700 Indian Springs Drive
Lancaster, PA 17601, US

(72) Inventor/es:

AKKAPEDDI, MURALI K.;
LYNCH, BRIAN, A. y
SCHNETZKA, TIMOTHY

(74) Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 586 564 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 para la eliminación de oxígeno bajas en fósforo que no requieren periodo de inducción

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere al uso de composiciones útiles para eliminar el oxígeno en la construcción de envases para materiales sensibles al oxígeno. Las composiciones usadas en la invención son composiciones sustancialmente transparentes que comprenden un polímero de base que está sustancialmente libre de fósforo, un componente orgánico oxidable y un metal de transición.

Es conocido en la técnica el incluir un eliminador de oxígeno en las estructuras para embalajes para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Estos inactivadores se cree que reaccionan con el oxígeno que está atrapado en el envase o que penetra desde el exterior del envase, extendiendo por lo tanto la vida de contenido del envase. Estos envases incluyen películas, botellas, contenedores, y similares. Los alimentos, bebidas (tales como la cerveza y los zumos de fruta), cosméticos, medicamentos, y similares, son particularmente sensibles a la exposición al oxígeno y requieren altas propiedades de barrera al oxígeno para preservar la frescura de los contenidos del envase y evitar cambios en el sabor, la textura y el color.

El uso de ciertas poliamidas en combinación con un metal de transición es conocida por ser útil como material para la eliminación de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6 que contiene residuos de meta-xileno en la cadena polimérica. Véase, por ejemplo, las patentes de los EE.UU. Nº. 5.639.815; 5.049.624; y 5.021.515.

Otros captadores de oxígeno incluyen sulfito de potasio (patente de los EE.UU. Nº. 4,536,409), hidrocarburos insaturados (patente de los EE.UU. 5,211,875), y derivados del ácido ascórbico (patente de los EE.UU. 5,075,362).

Las patentes de Cahill de los EE.UU. Nº. 6.083.585 y 6.558.762 dan a conocer composiciones de poliéster para la eliminación de oxígeno en el que el componente de captación de oxígeno es polibutadieno y el catalizador para el material de eliminación de oxígeno es sales de metales de transición.

La patente de Akkapeddi en los EE.UU. 6.423.776 describe el uso de polidienos oxidables o poliéteres oxidables como eliminadores de oxígeno en mezclas con poliamidas.

La patente de Ching en los EE.UU. 6.254.803 describe el uso de polímeros que tienen al menos un grupo ciclohexenilo o la funcionalidad de eliminación de oxígeno.

Las patentes US2011275742, US2006180790, US2011123741 y WO2012154379 describen composiciones activadas para la eliminación de oxígeno para recipientes de plástico que comprenden un polímero a base de poliéster, al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico, al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, y al menos un compuesto activador.

En las capas de barrera de las paredes de los envases que están hechos de mezclas de un material polimérico eliminador de oxígeno, tal como el descrito en toda la técnica anterior, en una resina de polímero base, tal como PET, puede dar como resultado una opacidad indeseable debido a la inmiscibilidad de los materiales poliméricos eliminadores en PET. Es un hecho bien conocido que las mezclas de polímeros de estructuras químicas diferentes invariablemente resulta en la separación de fases debido a su incompatibilidad segmental mutua. La separación de fases es la causa fundamental de la opacidad en dichas mezclas.

Un enfoque para minimizar la opacidad en las mezclas de polímeros es el uso de compatibilizadores o agentes interfaciales que mejoran la dispensabilidad del eliminador polimérico en el polímero base. Sin embargo este enfoque, mientras que puede reducir un poco, no elimina la opacidad y por lo tanto no se alcanza la alta claridad deseada. De esta manera existe necesidad en la técnica de materiales mejorados tales como los compuestos orgánicos de bajo peso molecular que proporcionan alta capacidad para la eliminación de oxígeno cuando se mezclan en PET para formar recipientes mientras que se mantiene la transparencia sustancial. En principio, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular son capaces de ser miscibles en los polímeros de base, como el PET debido a que su tamaño molecular que les permite penetrar en el espacio libre que existe entre los segmentos de la cadena del polímero de base.

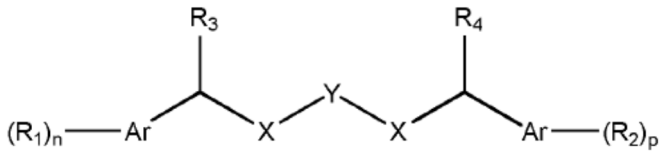
Además de la apariencia, otro problema experimentado con eliminadores de oxígeno de la técnica anterior es que una vez que se incorporan en los recipientes de plástico, requieren un período de inducción (es decir, tiempo de retardo) antes de iniciar la eliminación de oxígeno. Por ejemplo, los envases moldeados que emplean diamidas tales como por ejemplo, dibencilo adipamida (DBA) como eliminadores de oxígeno, el período de inducción puede ser de al menos tres meses a temperatura ambiente y humedad o al menos cuatro semanas a temperatura elevada (38°C)

y humedad (85% RH) después de que las botellas se llenan con agua desoxigenada. Este período de inducción no es aceptable en la práctica comercial real, donde se hacen recipientes de plástico y se llenan inmediatamente (o poco después) con un producto alimenticio o una bebida sensible al oxígeno. La eliminación de oxígeno debe ocurrir inmediatamente después del llenado para proteger el sabor y las cualidades nutricionales de los productos de los alimentos y/o bebidas que contienen.

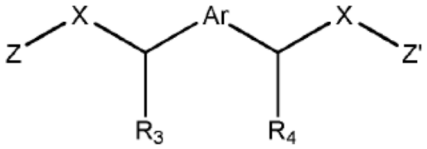
Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de composiciones para la eliminación de oxígeno eficaces que satisfagan los requisitos de claridad del envase y eliminen cualquier período de inducción para la eliminación de oxígeno de tal manera que no se necesite de tiempo prolongado o el acondicionamiento para los recipientes formados.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención satisface esta necesidad proporcionando una pared para un envase que comprende al menos una capa, que comprende una composición, dicha composición comprende una pared para un envase que comprende al menos una capa. La capa comprende una composición, comprendiendo dicha composición: a) un polímero de base de poliéster; b) al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico seleccionado del grupo que consiste en: un compuesto de fórmula (I) o (II):

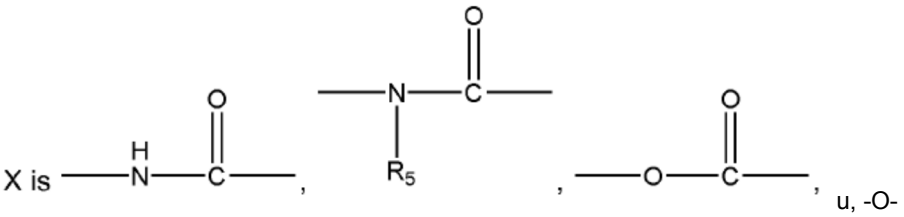


(I)



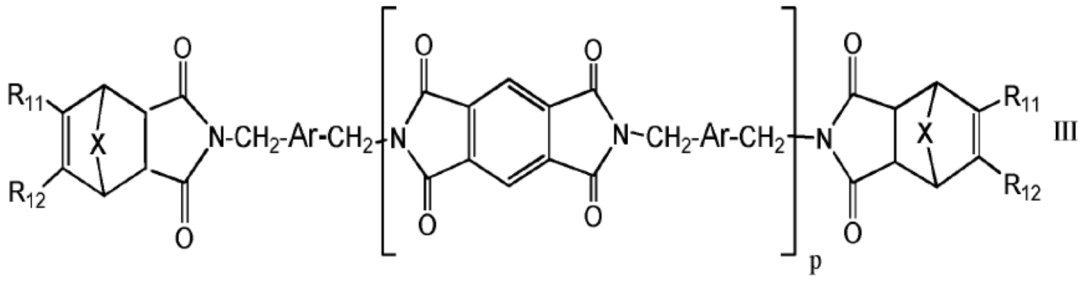
(II)

en el que, Ar es arilo o heteroarilo;

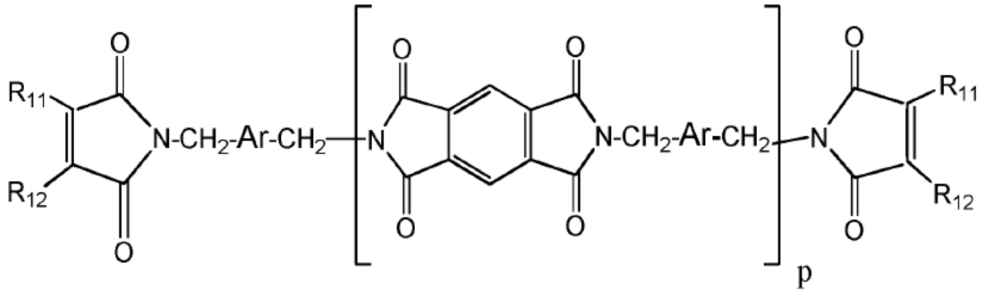


Y es alquileno, cicloalquileno o arileno;
R_1 y R_2 son cada uno independientemente H o alquilo;
R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo;
R_5 es alquilo, cicloalquilo, o arilo;
Z y Z' son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo; y
n y p son cada uno independientemente 0, 1, 2, 3, 4, ó 5;

y un compuesto de fórmula III o IV:



III



IV

donde,

Ar es un, m-, o- o resto de p-fenileno, un resto de fenileno sustituido, o un resto de naftaleno; R_{11} y R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo; X es O ó - $(CH_2)_n$-; n = 0, 1, ó 2; y p = 0, 1, ó 2; y

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm, en el que el polímero de base de poliéster comprende menos de 30 ppm de fósforo total dicho metal.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un gráfico que muestra el rendimiento de eliminación de oxígeno de las composiciones según la presente invención; y

La figura 2 es un gráfico que muestra el rendimiento de eliminación de oxígeno de las composiciones según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a la pared de un envase que comprende al menos una capa, dicha capa que comprende una composición que son útiles en la fabricación de envases para materiales sensibles al oxígeno. Las composiciones para uso en la presente invención comprenden un polímero de base de poliéster, un componente orgánico oxidable no polimérico, y un metal de transición en un estado de oxidación positivo, en el que el polímero de base de poliéster comprende menos de 30 ppm de fósforo total, y donde la composición exhibe excelentes propiedades para la eliminación de oxígeno, así como una excelente claridad (es decir, carece de opacidad) cuando es moldeado por soplado, por ejemplo, de una preforma a un recipiente monocapa a través de un proceso de moldeado por inyección soplado y estiramiento. Si el polímero de base de poliéster incluye más de 40 ppm de un compuesto que contiene fósforo, la composición requeriría un período de inducción antes de que ocurra cualquier eliminación significativa de oxígeno.

Las composiciones para uso de la presente invención comprenden al menos un polímero base. Tal como se utiliza aquí, el término "polímero de base" se refiere a un componente de polímero de un recipiente de la presente invención que proporciona las propiedades de estructura y mecánicas del recipiente. El término "polímero de base" es sinónimo del término "polímero estructural", que se utiliza comúnmente en la técnica

En realizaciones preferentes, el polímero de base es un poliéster. En ciertas realizaciones, los polímeros de poliéster de la invención son termoplásticos y, por lo tanto, la forma de las composiciones no se limitan y se puede incluir una

composición en la polimerización en fase fundida, como un pellet amorfo, como un polímero en estado sólido, como una partícula semicristalina, como una composición de materia en una zona de procesamiento en masa fundida, tal como una preforma de botella, o en la forma de una botella moldeada por soplado con estiramiento u otros artículos. En ciertas realizaciones preferentes, el poliéster es tereftalato de polietileno (PET).

Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros de tereftalato de polietileno y copolímeros modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulada de menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, o 8% en moles o menos, o uno o más modificadores del compuesto de hidroxilo en una cantidad de menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 40% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos (denominados colectivamente por razones de brevedad como "PET") y homopolímeros de naftalato de polietileno y copolímeros modificados con una cantidad acumulativa de menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos, de uno o más policarboxílicos modificadores de ácido o modificado menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 40% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos de uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo (colectivamente denominados en este documento 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 polialquileno, y el más preferido es el PET.

En algunas realizaciones, el polímero de poliéster contiene unidades de% tereftalato de etileno repetidas al menos 90 moles, y en otras realizaciones, al menos 92% en moles, y en otras formas de realización, o al menos 94% en moles, basado en los moles de todas las unidades de repetición en los polímeros de poliéster.

Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o sus mezclas, el (los) componente(s) de ácido policarboxílico del presente poliéster puede incluir uno o más ácidos policarboxílicos modificadores. Tales ácidos policarboxílicos modificadores adicionales incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos útiles como modificadores de un componente de ácido (s) son ácido ftálico, ácido isoftálico, naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, siendo más preferible el ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares, con ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, y ácido ciclohexanodicarboxílico. Se debe entender que el uso de los correspondientes ácidos anhídridos, ésteres, y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en el término "ácido policarboxílico". También es posible que los ácidos policarboxilico trifuncionales y de orden superior modifiquen el poliéster.

El componente de hidroxilo se hace a partir de compuestos que contienen 2 o más grupos hidroxilo capaces de reaccionar con un grupo de ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, los compuestos hidroxilo preferidos contienen 2 o 3 grupos hidroxilo. Ciertas realizaciones preferidas, tienen 2 grupos hidroxilo. Estos compuestos hidroxilo incluyen C_2-C_4 alcanodioles, tales como etilenglicol, propanodiol, y butanodiol, entre los que glicol de etileno es el más preferido para aplicaciones de contenedores. Además de estos dioles, otro(s) componente(s) del compuesto modificador de hidroxilo puede incluir dioles tales como los dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Ejemplos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (que se consideran dioles modificadoras si los residuos de etilenglicol están presentes en el polímero en una cantidad de al menos 85% en moles basado en los moles de los restos de compuestos hidroxilo); pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol- (2,4); neopentilglicol; 2-metilpentanodiol- (1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol- (1,3); 2,5-etilhexanodiol- (1,3); 2,2-dietil-propano-diol (1,3); hexanodiol- (1,3); 1,4-di- (hidroxietoxi) benceno; 2,2-bis- (4-hidroxiciclohexil) -propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis- (3-hidroxietoxifenil) -propano; y 2,2-bis- (4-hidroxipropoxifenil) -propano. Típicamente, los poliésteres tales como tereftalato de polietileno se preparan haciendo reaccionar un glicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su éster dimetílico para producir un monómero de éster y/o oligómeros, que luego se policondensan para producir el poliéster.

En algunas realizaciones preferidas, los modificadores incluyen ácido isoftálico, ácido dicarboxílico naftalénico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, 1,4-ciclohexano dimetanol, y dietilenglicol. La cantidad del polímero de poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada oscila desde mayor de 50,0% en peso o de 80,0% en peso, o de 90,0% en peso, o de 95,0% en peso, o de 96,0% en peso, o de 97% en peso, y hasta 99,90% en peso, basado en el peso combinado de todos los polímeros de poliéster y todos los polímeros de poliamida. Las composiciones de polímero de poliéster formuladas pueden incluir también 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 la composición de las invenciones, y, en algunas realizaciones, el poliéster está presente en una cantidad de al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, basado en el peso de la composición (excluyendo 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 las bandejas para alimentos de almacenamiento en frío).

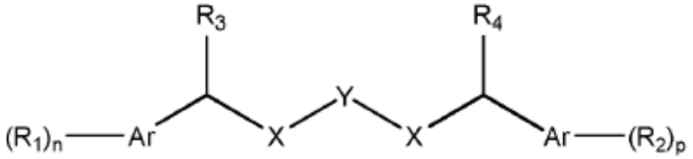
El polímero de base de poliéster comprende menos de 30 ppm, preferiblemente menos de 20 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm, y más preferiblemente el polímero de base de poliéster está sustancialmente libre de fósforo. Tal y como se usa en este documento, el término "sustancialmente libre de fósforo" significa de 0 a 1 ppm de fósforo total. Resinas típicas de PET de grado botella comprenden más de 40 ppm de fósforo en forma de ácido fosfórico o fosfónico, que se utiliza normalmente como un aditivo estabilizador durante el proceso de formación de resina. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el fósforo interfiere con el cobalto (u otro metal de transición) y dificulta significativamente la eficiencia del cobalto (u otro metal de transición) para actuar como un catalizador de oxidación y el resultado es un período de inducción de uno a tres meses antes de que se pueda detectar la eliminación de oxígeno en una botella moldeada por soplado. Los presentes inventores han descubierto que los recipientes a base de poliéster que comprenden un polímero de base de poliéster que comprende menos de aproximadamente 30 ppm de fósforo se mezcla con un componente orgánico oxidable no polimérico, tales como, por ejemplo, los descritos a continuación, sorprendentemente presentan excelentes propiedades de eliminación de oxígeno sin un período de inducción tal y como se esperaba en la técnica. Resinas adecuadas de PET "bajas en fósforo" están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, DAK Laser+ L44A y L44B, que están disponibles en DAK Americas LLC, Chadds Ford, PA 19317, EE.UU. Un experto ordinario en la materia de hecho sabría cómo fabricar resinas de poliéster que estén sustancialmente libres de fósforo. Tal como se utiliza aquí, el término "sustancialmente libre de fósforo" significa menos de 30 ppm de fósforo.

En realizaciones preferentes, la resina de base de poliéster también está sustancialmente libre de titanio. También se ha descubierto que el titanio también puede interferir con el catalizador de oxidación.

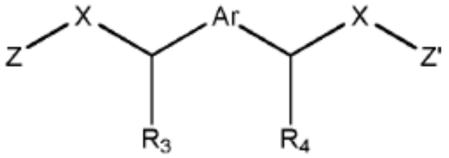
Otros polímeros de base pueden usarse con la presente invención a condición de que el otro polímero base también esté sustancialmente libre de fósforo. Un ejemplo es polipropileno.

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

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



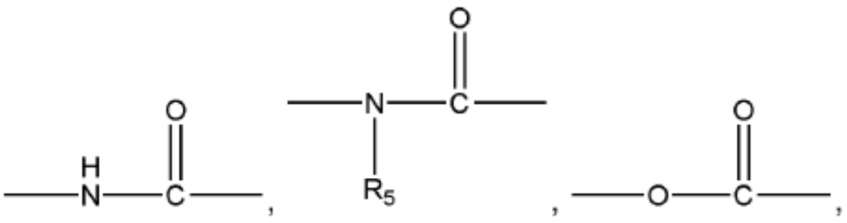
(I)



(II)

donde,

Ar es arilo o heteroarilo;
X es



u -O-;
Y es alquileno, cicloalquileno o arileno;
R_1 y R_2 son cada uno independientemente H o alquilo;
R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquil, cicloalquilo, arilo, o aralquilo;
R_5 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.

Tal como se utiliza aquí, el término "alquilo" se refiere a una cadena de hidrocarburo alifático sustituido o no sustituido. Los grupos alquilo tienen cadenas lineales y ramificadas. En algunas realizaciones, los alquilos tienen de 1 a 12 átomos de carbono o de 1 a 6 átomos de carbono, a menos que se especifique explícitamente lo contrario. Los grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 1-butilo y t-butilo. Se incluyen específicamente dentro de la definición de "alquilo" aquellas cadenas de hidrocarburos alifáticos que están opcionalmente sustituidos.

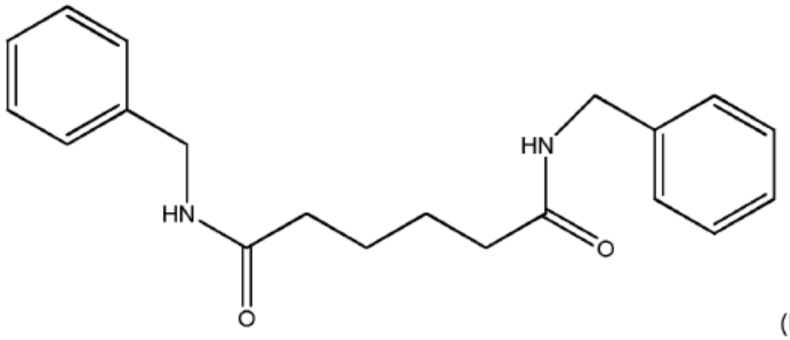
Tal como se utiliza aquí, el término "arilo" se define aquí como un resto carbocíclico aromático de hasta 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos arilo tienen 6-20 átomos de carbono o de 6-14 átomos de carbono. Los arilos pueden ser un solo anillo (monocíclico) o múltiples anillos (bicíclico, hasta tres anillos) fusionados juntos o unidos covalentemente. Cualquier posición del anillo adecuada del resto arilo puede estar unido covalentemente a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo, y acenaftilenilo. En algunas realizaciones, el fenilo es un arilo preferido. Los grupos arilo también pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes.

Tal como se utiliza aquí, el término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillos heterocíclicos aromáticos, que puede ser un solo anillo (monocíclico) o múltiples anillos (bicíclico, hasta tres anillos) fusionados juntos o unidos covalentemente y que tiene, por ejemplo de 5 a 20 miembros de anillo. Los anillos pueden contener de uno a cuatro heteroátomos seleccionados de nitrógeno (N), oxígeno (O) o azufre (S), en el que el(los) átomo(s) de nitrógeno o de azufre está opcionalmente oxidado, o el(los) átomo(s) de nitrógeno está opcionalmente sustituido (por ejemplo, por alquilo tal como metilo) o cuaternizado. Cualquier posición del anillo adecuada del resto heteroarilo puede estar unido covalentemente a la estructura química definida. Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, pirrilo, furilo, piridilo, N-óxido de piridina, 1,2,4-tiadiazolilo, pirimidilo, tienilo, isotiazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, pirazinilo, pirimidilo, quinolilo, isoquinolilo, tiofenilo, benzotienilo, isobenzofurilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, carbazolilo, bencimidazolilo, e isoxazolilo.

Los sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alquenilo, arilo, o heteroarilo son bien conocidos para los expertos en la materia. Estos sustituyentes incluyen alquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxi, acetilo, ciano, nitro, glicerilo, y los hidratos de carbono, o dos sustituyentes tomados conjuntamente pueden ser enlazados como un grupo -alquileno- para formar un anillo.

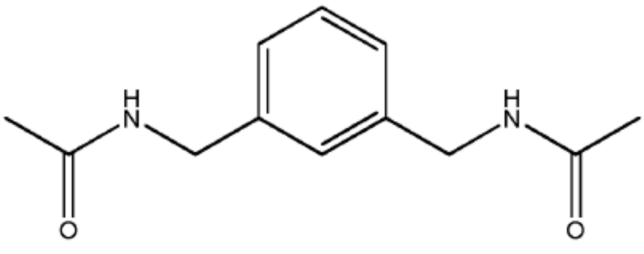
En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones comprenden al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico de la fórmula (I) - (A) o (II) - (A), que son especies de fórmulas preferidas (I) y (II), respectivamente:

Dibencil adipamida (DBA)



(I)-(A)

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



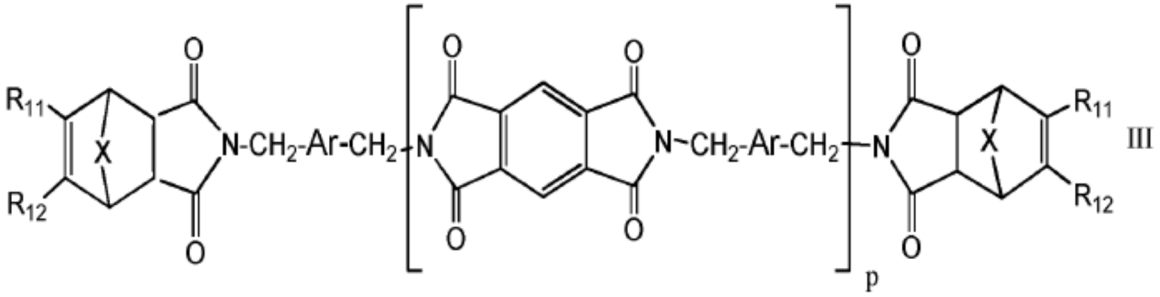
(II)-(A).

[0034] Al menos uno de estos compuestos orgánicos oxidables no poliméricos descritos en el presente documento normalmente se utilizará en una cantidad de 0,1 a 10 por ciento en peso en un artículo basado en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, el compuesto orgánico oxidable no polimérico (s) estará presente en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición. En otras realizaciones, el compuesto orgánico oxidable no polimérico (s) estará presente en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

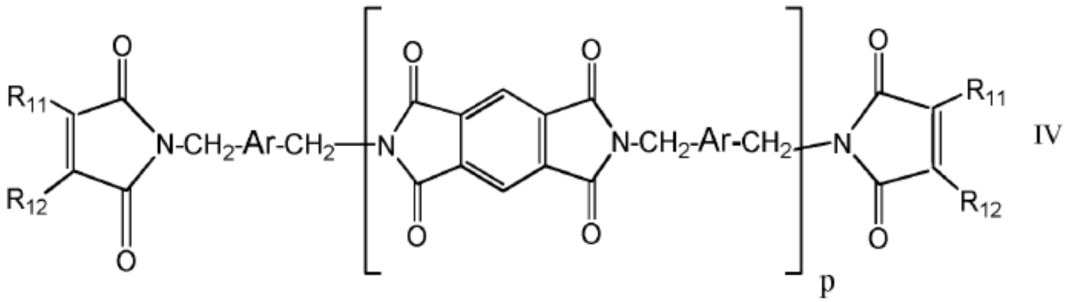
[0035] En las soluciones de mezcla madre de la cantidad de compuesto orgánico oxidable no polimérico será típicamente de 10 a 90 por ciento en peso basado en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, la cantidad de compuesto orgánico oxidable no polimérico será de 20 a 80 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

[0036] Los compuestos descritos en este documento, incluyendo compuestos no poliméricos orgánicos oxidables (I) - (A) y (II) - (A), se pueden preparar por métodos sintéticos estándar conocidos para los expertos en la materia. Por ejemplo, se podría derivar el compuesto no polimérico orgánico oxidable (I) - (A) por reacción de ácido adípico y bencilamina. El compuesto no polimérico orgánico oxidable (II) - (A) se podría hacer mediante la reacción de diamina de m-xileno con un derivado de ácido fórmico.

[0037] En ciertas realizaciones de la presente invención, el compuesto no polimérico orgánico oxidable es un compuesto de Fórmula III o IV:



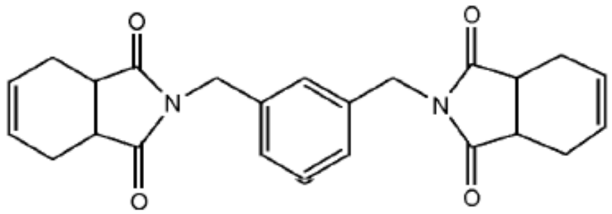
III



IV

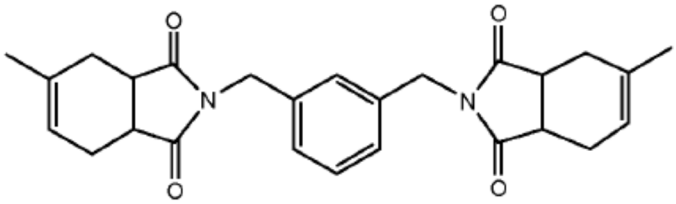
donde Ar es un, m-, o- o resto p-fenileno, un resto fenileno sustituido, o un resto naftaleno; R_{11} y R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo; X es O ó - $(CH_2)_n$-; n = 0, 1, o 2; y p = 0, 1, o 2

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



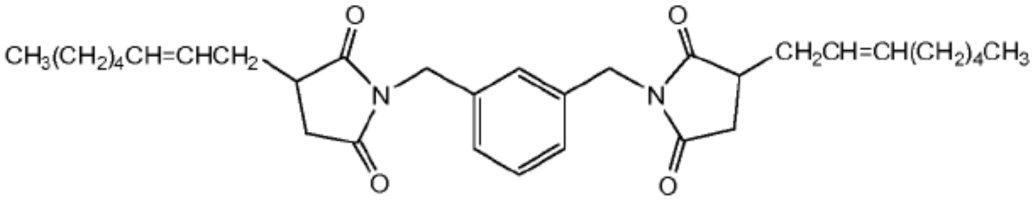
MXBT es una especie de ejemplo de fórmula III en la que Ar es un resto m-fenileno, R_{11} es H, R_{12} es H, y X es -$(CH_2)_n$-, donde n es 0 y p es 0.

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



[0041] MXBMT es una especie de ejemplo de fórmula III en la que Ar es un resto m-fenileno, R_{11} es metilo, R_{12} es H, y X es - $(CH_2)_n$-, donde n es 0 y p es 0.

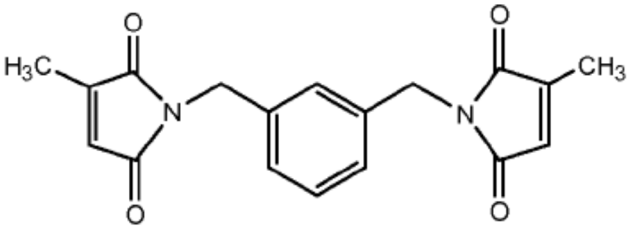
[0042] En otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto m-xilileno-bis-(octenilsuccinimida) ("MXBO"):



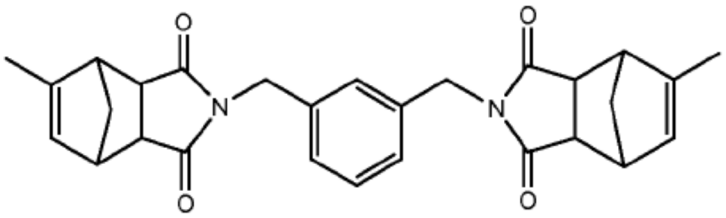
MXBO es una especie de ejemplo de fórmula IV en la que Ar es un resto m-fenileno, R_{11} es un grupo alquenilo, R_{12} es H, y p es 0.

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

MXBC es una especie de ejemplo de fórmula IV en la que Ar es un resto m-fenileno, R_{11} es un grupo alquilo, R_{12} es H, y p es 0.

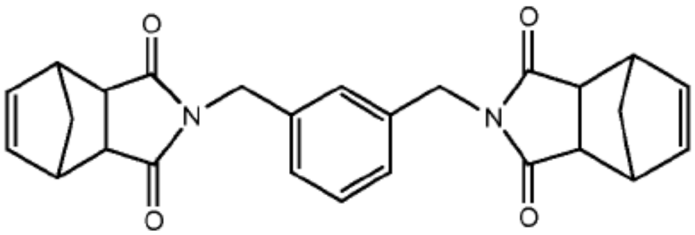


En otro aspecto, el componente orgánico oxidable de la presente invención es el compuesto de m-xilileno-bis(metilnadimida) ("MXBMN"):



MXBMN es una especie de ejemplo de fórmula III en la que Ar es un resto m-fenileno, R_{11} es metilo, R_{12} es H, y X es $-(CH_2)_n-$, donde n es 1 y p es 0.

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



MXBN es una especie de ejemplo de fórmula III en la que Ar es un resto m-fenileno, R_{11} y R_{12} es H, y X es $-(CH_2)_n-$, donde n es 1 y p es 0.

La síntesis de componentes orgánicos oxidables según las fórmulas III y IV se describen completamente en la publicación de la solicitud de patente de los EE.UU. Nº 2011/0275742. Por lo tanto, en resumen, el compuesto orgánico oxidable no polimérico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: Fórmula (I), la fórmula (II), la fórmula (III), y la fórmula (IV).

El metal de transición usado en las presentes composiciones es un metal en estado de oxidación positivo. Debe tenerse en cuenta que se contempla que uno o más de tales metales se pueden utilizar. Los metales de transición funcionan para catalizar o promover la oxidación del componente oxidable orgánico (es decir, la reacción del componente oxidable con oxígeno molecular orgánico).

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

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

En algunas realizaciones, los niveles de al menos 10 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm de metal pueden alcanzar niveles de eliminación de oxígeno adecuados. La cantidad exacta de metal de transición que se utiliza en una aplicación puede ser determinada por ensayos que son bien conocidas dentro del nivel de habilidad de aquel de un experto en la materia. En algunas realizaciones que implican aplicaciones de pared (en contraposición a aplicaciones de mezcla madre en donde se usa más catalizador, se prefiere mantener el nivel de metal por debajo de 300 ppm y, en otras realizaciones, preferiblemente por debajo de 250 ppm. En las composiciones de mezcla madre, el nivel de metal de transición puede variar de 1.000 a 10.000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el rango es de 2000 a 5000 ppm.

El metal o metales de transición pueden añadirse puros o en un portador (tal como un líquido o una cera) a una extrusora u otro dispositivo para la fabricación del artículo, o el metal puede estar presente en un concentrado o portador con el componente orgánico oxidable, en un concentrado o portador con un polímero base, o en un concentrado o portador con una mezcla de polímero base/componente orgánico oxidable. Alternativamente, al

menos una porción del metal de transición se puede añadir como un catalizador de polimerización a la reacción de fase de fusión para fabrica el polímero de base (un polímero de poliéster en algunas realizaciones) y estar presentes como metales residuales cuando el polímero se inyecte a la zona de fusión (por ejemplo, la zona de moldeo por extrusión o inyección) para fabricar el artículo, tal como una preforma o lámina. Es deseable que la adición del metal de transición no incremente sustancialmente la viscosidad intrínseca (IV) de la masa fundida en la zona de procesamiento del fundido. Así, el metal o metales de transición se pueden añadir en dos o más etapas, tales como de 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 cantidades de los componentes utilizados en las formulaciones de eliminación de oxígeno de la presente invención pueden afectar el uso y la eficacia de esta composición. Por lo tanto, las cantidades de polímero de base poliéster, compuesto orgánico oxidable, y el catalizador de metal de transición pueden variar en función del artículo deseado y de su uso final. Por ejemplo, la función primaria de los componentes oxidables orgánicos detallados anteriormente es reaccionar de forma irreversible con el oxígeno durante el proceso de eliminación, mientras que una función primaria del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. Por lo tanto, en gran medida, la cantidad del componente oxidable orgánico presente afecta a la capacidad de eliminación de oxígeno de la composición, es decir, la cantidad de oxígeno que la composición puede consumir, mientras que la cantidad de catalizador de metal de transición afecta a la velocidad a la que el oxígeno es consumido, así como el período de inducción.

La composición para la eliminación de oxígeno se incorpora en los artículos de envasado de la presente invención que tienen diferentes 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.

Las películas y bolsas flexibles comunes incluyen aquellas utilizadas para envasar diversos productos alimenticios y pueden estar compuestas de una o una multiplicidad de capas para formar la película global o material de embalaje en forma de bolsas. La composición para la eliminación de oxígeno de la presente invención se puede utilizar en una, algunas o todas las capas de dicho material de envasado.

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, plastisol o junta. La composición para la eliminación 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 envasado semirrígido o rígido formado. Como revestimiento interno, la composición de eliminación de oxígeno puede ser extruida como una película junto con articulo rígido mismo en, por ejemplo un proceso de co-extrusion, recubrimiento de extrusión o laminación de extrusión para formar el revestimiento in situ durante la producción del articulo o alternativamente puede ser adherida mediante calor y/o presión, por adhesivo o mediante cualquier otro método apropiado a una superficie exterior del articulo después que se ha producido.

La composición de la presente invención, es decir, un polímero de base de poliéster que tiene menos de 30 ppm de fósforo, un metal de transición en un estado de oxígeno positivo, y al menos un compuesto no polimérico orgánico oxidable como se describe anteriormente se pueden emplear para formar una botella monocapa. La composición de la presente invención puede formar una capa de una botella de múltiples capas en el que la capa que comprende la composición de la presente invención comprende de al menos 1% y típicamente de 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 superficiales, agentes de desapilado, 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 la técnica 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 polímeros de poliéster usados para hacer botellas moldeadas por estirado-soplado es un aditivo de recalentamiento, porque las preformas hechas de la composición deben ser recalentados antes de entrar en el molde para el estiramiento de soplado en una botella. Cualquiera de

los aditivos de recalentamiento convencionales se pueden utilizar, tales aditivos incluyen diversas formas de partículas de negro, por ejemplo, negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbono vítreo, y carburo de silicio; las partículas grises como el 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 envasado.

Las presentes composiciones pueden se pueden fabricar 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 también puede 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.

La invención se refiere a uso de las composiciones descritas en la presente memoria como un componente de una pared que se utiliza en un envase para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad de eliminación necesaria de un envase por lo general tiene que ser mayor para las paredes que tienen una mayor permeabilidad en ausencia de aditivos de eliminación. De acuerdo con ello, un buen efecto es más difícil de conseguir si se utilizan materiales de permeancia inherentemente más altos.

La pared puede ser una pared rígida, una lámina flexible, o una película pegajosa. Puede ser homogénea 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 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 la capacidad de eliminación antes del llenado y sellado.

Cuando se utilizan las presentes composiciones en una pared o como una capa de una pared, la permeabilidad de la composición para el oxígeno es ventajosamente no más de 3,0, o 1,7, o 0,7, o 0,2, o 0,03 cm^3 mm / (m^2 atm día). La permeabilidad de la composición proporcionada por la presente invención es ventajosamente no más de aproximadamente tres cuartas partes 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 de la composición en ausencia de propiedades de eliminación de oxígeno es ventajosamente de no más de alrededor de 17 cm^3 mm/(m^2 atm día) o alrededor de 10 y/o alrededor de 6. Un efecto particularmente bueno 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^3 mm/(m^2 atm día). La medición de permeación de oxígeno puede ser realizada por aquel experto en la materia con habilidad ordinaria utilizando instrumentación de permeación de oxígeno (OTR) tal como por ejemplo instrumentos OX-TRAN® disponibles en MOCON, Inc. (Minneapolis, MN).

Las permeabilidades descritas anteriormente se consiguen sin un período de inducción, que, en términos prácticos significa que tales permeabilidades son alcanzables inmediatamente después de que se fabrica el recipiente.

La presente composición puede utilizarse como una mezcla madre para mezclar con un polímero o un polímero conteniendo un componente. En tales composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición será más alta para permitir que el producto mezclado final tenga cantidades adecuadas de estos componentes. El lote principal puede contener también una cantidad del polímero para que se mezcle con el lote madre. En otras formas de realización, la mezcla madre puede contener un polímero que es compatible con el polímero al que se mezclará con el lote principal.

En aún otro aspecto, las composiciones de la presente invención se pueden usar para formar una capa de una pared que proporciona principalmente la 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 expertos en la materia.

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

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 expertos en la materia

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, moldeado por extrusión y soplado y (específicamente para estructuras de multicapas) co-extrusion 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.

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 preferentes, 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 de 300°C en un ciclo de tiempo total de menos de 6 minutos y comúnmente sin la aplicación de vacío y bajo una presión positiva que varía de 0 psig a 900 psig. En algunas realizaciones, el tiempo de estancia de la masa fundida en el tornillo puede variar de 1 a 4 minutos

Concretamente, los artículos son preformas, envases y películas para el envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal en los que se necesita una alta barrera de oxígeno. Ejemplos de recipientes para bebidas son las 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 horneables o bandejas de alimentos para almacenar en frío, tanto en la base del recipiente como en la tapa (ya sea una tapa termoformada o una película), en donde la frescura del contenido 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.

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.

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

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Las composiciones que se detallan a continuación se prepararon, moldearon por inyección en preformas

de múltiples capas, y por soplado y estiramiento moldeado en envases de 3 capas A/B/A, en donde las capas A son las capas de PET estructurales y la capa B es la capa responsable de la eliminación de oxígeno, aunque también comprende PET, un polímero estructural. La Tabla 1 proporciona los detalles de las composiciones de la botella, que incluye los ejemplos comparativos 1 y 2.

Comúnmente, las composiciones de la invención se usaron como capa de barrera en una preforma de botella de 3 capas moldeada por coinyección. Las preformas de 3 capas fueron hechas por un proceso de moldeo por co-inyección secuencial que consiste en 2 alimentadores de extrusora separados. En el extrusor de alimentación de PET (extrusor "A" se calienta a 260-270°C), se utiliza una resina de PET pura (sin aditivos de barrera), pre-secada para reducir el contenido de humedad <10 ppm. En el extrusor de alimentación de resina barrera (extrusora "B" se calienta a 240-260°C), se agregaron a la extrusora gránulos de resina de PET previamente en mezclados en el tambor con varios niveles de dibenziladipamida (DBA) y polvos de neodecanoato de cobalto añadidos como como aditivos de barrera. Los dos masas fundidas de las extrusoras A y B se moldearon secuencialmente por coinyección, usando una máquina de moldeo por co inyección Battenfeld A800/200H/125HC en una sola cavidad para un preforma de botella de acabado de ketchup de 30g 33 mm para formar una preforma de 3 capas con la capa media de la barrera que comprende material PET de mezcla de ca. 40% del peso total de la preforma. El tiempo de ciclo para el moldeo fue de aproximadamente 30 segundos.

[0082] En una segunda etapa, las preformas por encima de 3 capas fueron para botellas de 3 capas formadas por recalentamiento con estiramiento y moldeado por soplado. Las botellas se estiran normalmente en una máquina de soplado Sidel SBO-1 funcionando a ca. 800 botellas por hora. En el proceso, las preformas se calentaron típicamente a una temperatura de la superficie de ca. 100°C y luego se soplaron en un molde mantenido a aproximadamente 12°C con una presión de soplado de aproximadamente 33 bares. Las botellas de 3 capas así obtenidas eran muy transparentes. Estas botellas se ensayaron para determinar el rendimiento de eliminación de oxígeno usando el protocolo de prueba Orbisphere como se describe en la siguiente sección.

Tabla 1: Composiciones de PET para la eliminación de oxígeno en botellas de 3 capas, A/B/A

Nº de ejemplo	**Capa PET "A"**	**Capa "B"**
1	PET-1	PET-1 + 3% DBA + 0,1% CoNeo
2	PET-1	PET-1 + 3,5% DBA + 0,1% CoNeo + 0,125% Rojo MB
3	PET-1	PET-1 + 3% DBA + 0,1% CoNeo
4	PET-1	PET-1 + 3,5% DBA + 0,1% CoNeo
5	PET-1	PET-1 + 3,5% DBA + 0,1% CoNeo + 0,125% Rojo MB
6	PET-1	PET-2 + 3% DBA + 0,1% CoNeo
7	PET-1	PET-2 + 3,5% DBA + 0,1% CoNeo
8	PET-1	PET-2 + 3,5% DBA + 0,1% CoNeo + 0,125% Rojo MB
Ejemplo comparativo 1	PET-3	PET-3 + 6% DBA + 0,25% CoNeo
Ejemplo comparativo 2	PET-4	PET-1 + 4% DBA + 0,1% CoNeo

PET-1: DAK Laser+ L44B (ahora rebautizado como L40B) de DAK America, Inc., con un bajo nivel de fósforo (V) de alrededor de 10 ppm;
PET-2: DAK Laser+ L44A (ahora rebautizado como L40A), de DAK America, Inc., con un bajo nivel de fósforo (V) de alrededor de 10 ppm;
PET-3: Heatwave CF 746A, de Eastman Chemical Co., con un alto nivel de fósforo de alrededor de 40 ppm;
PET-4: Parastar 9000, de Eastman Chemical Co., con un nivel de fósforo (V) de >40 ppm;
DBA: N, N'-Dibenzyladipamide de Wilshire Technology Inc., Princeton, New Jersey;
CoNeo: neodecanoato de cobalto (Shepherd Chemical Co.); y
Rojo MB: mezcla madre de colorante rojo de Colormatrix Inc.

Pruebas de eliminación de oxígeno en botella (pruebas de Orbisphere): Las botellas de la Tabla 1 se probaron para determinar el rendimiento de eliminación de oxígeno usando el equipo de prueba Orbisphere estándar (Orbisphere, Ginebra, Suiza). Típicamente, cada botella se carga sobre un banco de llenado superior de orbisphere y después de un lavado inicial con nitrógeno, se llena con agua desoxigenada (contenido de O_2 <100 ppb) y se sella con un sello de papel de aluminio. Después de que se han llenado y sellado varias botellas de cada composición, se almacenan en condiciones ambientales durante un período de prueba de la vida útil requerida, mientras que el contenido o entrada de oxígeno, en las botellas se controla mediante la eliminación periódicamente de al menos 3 botellas a la vez para medir el contenido de oxígeno utilizando el dispositivo modelo 29972 Orbisphere de muestras conectado al analizador modelo 3600 Orbisphere. Para cada medición, el sello de la botella se perfora y el líquido es forzado a salir de la botella con nitrógeno a 20 psi y a través del sensor analizador Orbisphere. Después de que se ha

eliminado de 30 a 50% de líquido la medición es estable y se registra la lectura del contenido de oxígeno. Un promedio de 3 a 5 lecturas se toma para cada una de mediciones periódicas.

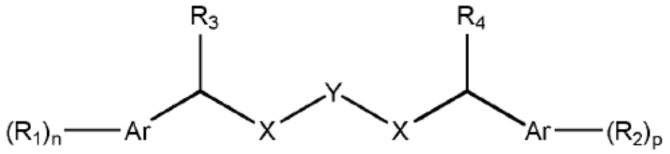
Los datos orbisphere mostrados en las figuras 1 y 2, indican claramente que la eliminación de oxígeno se produce inicialmente - sin ninguna espera - para las botellas que incluyen DBA, neodecanoato de cobalto, y PET bajo en fósforo de acuerdo con la presente invención. Por el contrario, los ejemplos comparativos, que emplean composiciones de PET que comprenden 40 ppm o más de fósforo, exhiben un aumento del contenido de oxígeno durante al menos tres meses debido a que tales composiciones aún no han comenzado a eliminar oxígeno.

Reivindicaciones

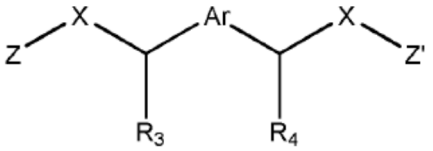
1. Pared para recipientes para materiales sensibles al oxígeno que comprende al menos una capa, que comprende una composición, que comprende dicha composición:

a) un polímero de base de poliéster;

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



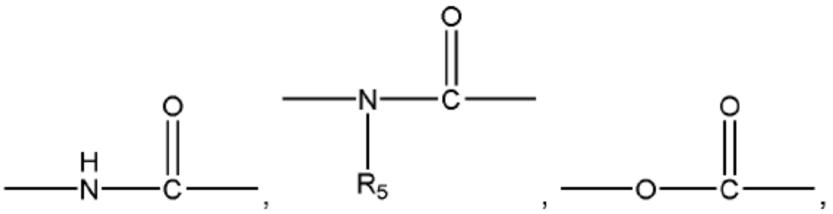
(I)



(II)

donde,

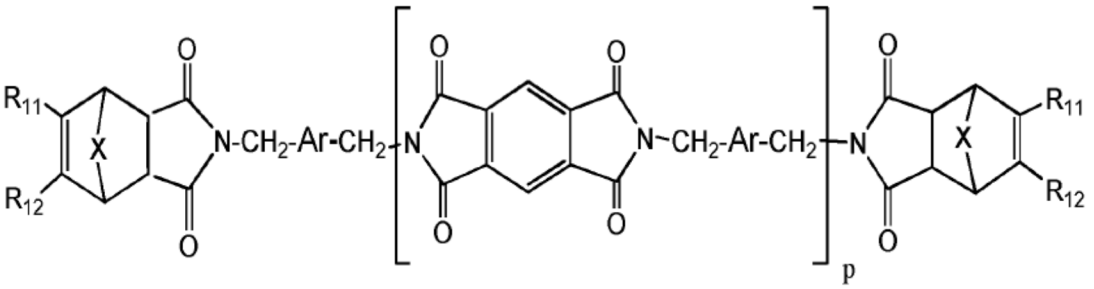
Ar es arilo o heteroarilo;
X es



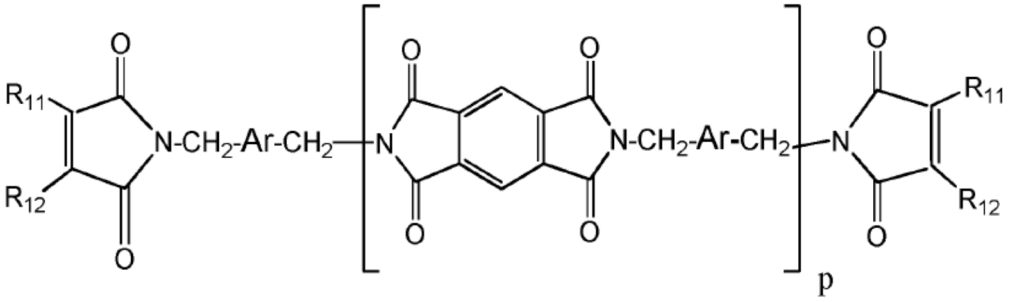
u, -O-

Y es alquileno, cicloalquileno o arileno;
R_1 y R_2 son cada uno independientemente H o alquilo;
R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo;
R_5 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:



III



IV

donde,

Ar es un, m-, o- o resto p-fenileno, un resto fenileno sustituido, o un resto naftaleno;
R_{11} y R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo;
X es O ó $-(CH_2)_n-$;
n = 0, 1, ó 2; y
p = 0, 1, ó 2; y

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm, en el que el polímero de base de poliéster comprende en total menos de 30 ppm de fósforo.

2. La pared de la reivindicación 1 en la que al menos el compuesto orgánico oxidable no polimérico es el compuesto de fórmula (I), que es dibencil adipamida.

3. La pared de la reivindicación 1 en la que al menos el compuesto orgánico oxidable no polimérico es el compuesto de Fórmula III, que es m-xilileno-bis (tetrahidroftalimida).

4. La pared de la reivindicación 1, en la que al menos un metal de transición es cobalto.

5. La pared de la reivindicación 1 en la que el polímero de base de poliéster es tereftalato de polietileno.

6. La pared 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.

7. La pared de la reivindicación 6 en la que el compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

8. La pared de la reivindicación 7 en la que el compuesto oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

9. La pared de la reivindicación 1 en la que la concentración de metal de transición es de 30 a 10 ppm.

10. La pared de la reivindicación 1 en la que el poliéster de base comprende en total menos de 20 ppm de fósforo.

11. La pared de la reivindicación 10 en la que el poliéster de base comprende en total menos de 10 ppm de fósforo.

12. La pared de la reivindicación 11 en la que el poliéster de base está sustancialmente libre de fósforo.

13. La pared de la reivindicación 1 en el que al menos el compuesto orgánico oxidable no polimérico se selecciona del grupo que consiste en: m-xilileno-bis- (tetrahidroftalimida), m-xilileno-bis- (metilentetrahidroftalimida), m-xilileno-bis- (octenilo succinimida), m-xilileno-bis-citraconimida, m-xilileno-bis (metilnadimida), y m-xilileno-bis (nadimide).

14. La pared de la reivindicación 1 en la que el envase es un recipiente monocapa.

15. La pared de la reivindicación 1 en el que el envase es un recipiente multicapa.

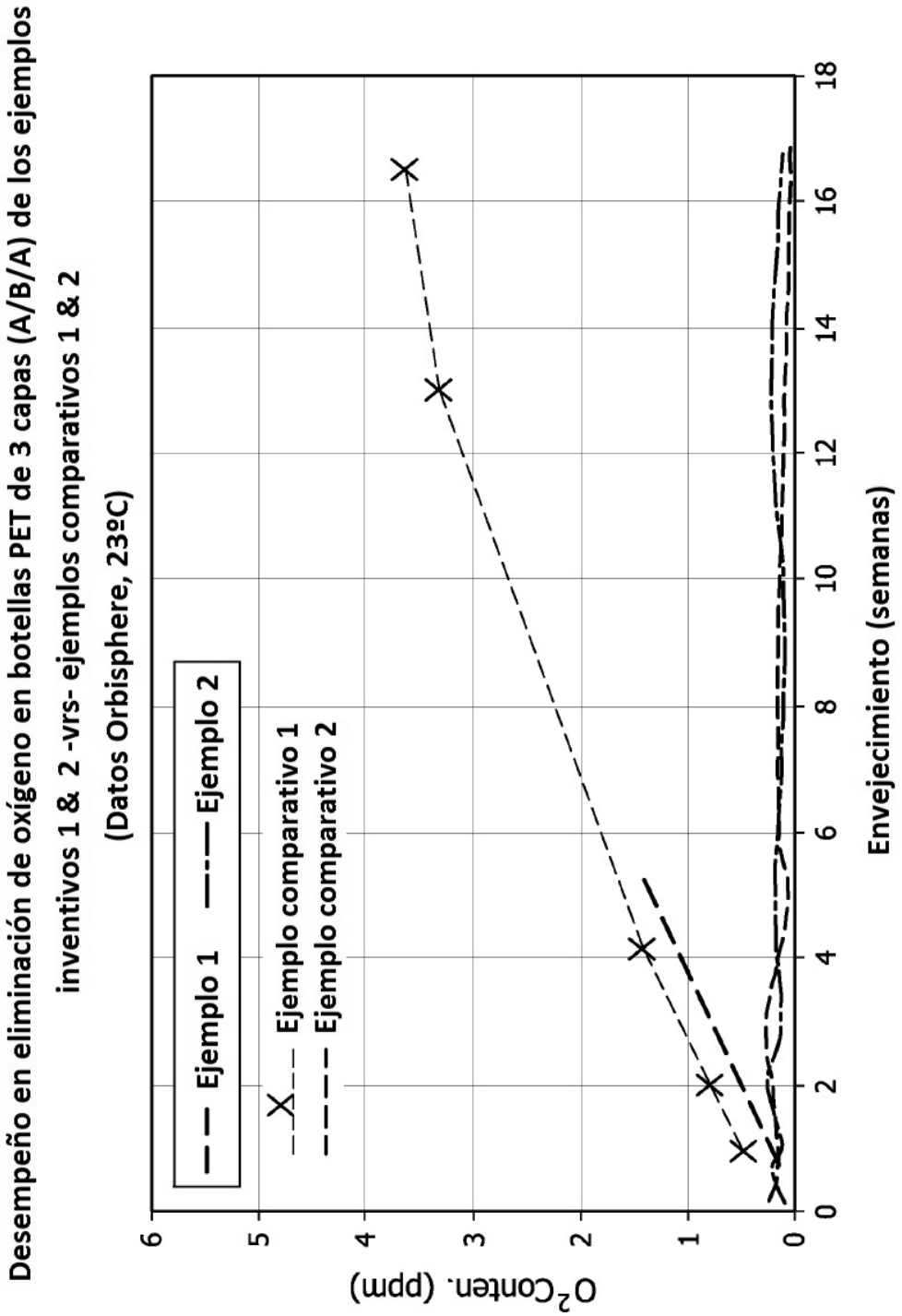

Desempeño en eliminación de oxígeno en botellas PET de 3 capas (A/B/A) de los ejemplos inventivos 1 & 2 -vrs- ejemplos comparativos 1 & 2
(Datos Orbisphere, 23ºC)
Ejemplo 1
Ejemplo 2
Ejemplo comparativo 1
Ejemplo comparativo 2
O2Conten. (ppm)
Envejecimiento (semanas)
0
1
2
3
4
5
6
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18

FIG. 1

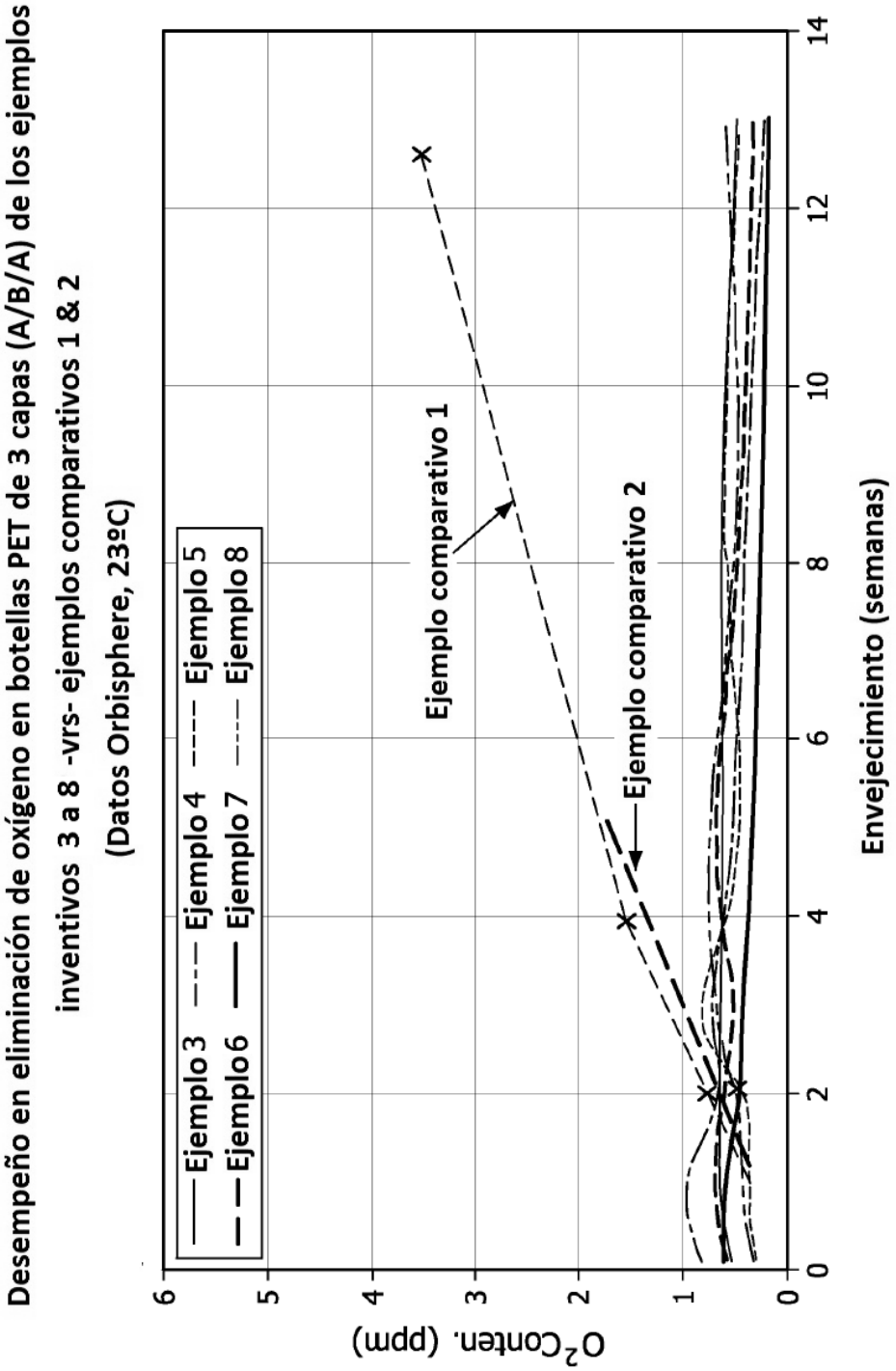

Desempeño en eliminación de oxígeno en botellas PET de 3 capas (A/B/A) de los ejemplos inventivos 3 a 8 -vrs- ejemplos comparativos 1 & 2
(Datos Orbisphere, 23ºC)
Ejemplo 3
Ejemplo 4
Ejemplo 5
Ejemplo 6
Ejemplo 7
Ejemplo 8
Ejemplo comparativo 1
Ejemplo comparativo 2
O2Conten. (ppm)
Envejecimiento (semanas)
0
1
2
3
4
5
6
0
2
4
6
8
10
12
14

FIG. 2