

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 063**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/3417 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

C07D 209/44 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

C07D 209/46 (2006.01)

C07D 209/48 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2008 E 14150235 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2754690**

54 Título: **Moléculas eliminadoras de oxígeno, artículos que contienen las mismas y métodos de su uso**

30 Prioridad:

10.05.2007 US 928553 P

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

01.03.2018

73 Titular/es:

**PLASTIPAK PACKAGING, INC. (100.0%)
41605 Ann Arbor Road
Plymouth, MI 48170, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 657 063 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Moléculas eliminadoras de oxígeno, artículos que contienen las mismas y métodos de su uso

5 Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

En la técnica se conoce la inclusión de un eliminador de oxígeno en la estructura del envasado para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Se cree que dichos eliminadores reaccionan con oxígeno que está atrapado en el envase o que penetra desde el exterior del envase, prolongando de este modo la vida del contenido de los envases.

Estos envases incluyen películas, botellas, recipientes y similares. Los alimentos, bebidas (tales como cerveza y zumos de frutas), cosméticos, medicinas, y similares, son particularmente sensibles a la exposición al oxígeno y requieren propiedades de barrera alta frente al oxígeno para conservar la frescura del contenido de los envases y evitar cambios en el sabor, textura y color.

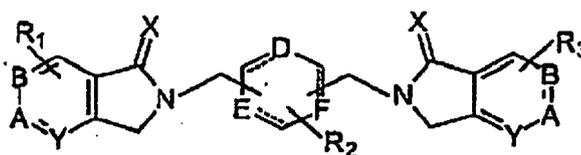
El uso de determinadas poliamidas en combinación con un metal de transición se sabe que es útil como material eliminador de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6 que contiene restos de meta-xileno en la cadena de polímero. Véanse, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N.º 5.639.815; 5.049.624; y 5.021.515. Otros eliminadores de oxígeno a base de amina útiles se describen en el documento WO 2006/088889.

Otros eliminadores de oxígeno incluyen sulfito potásico (Patente de los EE.UU. N.º 4.536.409), hidrocarburos insaturados (Patente de los EE.UU. N.º 5.211.875), y derivados de ácido ascórbico (Patente de los EE.UU. N.º 5.075.362). El documento WO 95/02616 describe composiciones de polímero de eliminación de oxígeno que comprenden una estructura principal polietilénica con grupos bencilo colgantes o terminales.

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

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un compuesto que tiene la Fórmula:



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

También se describen métodos de preparación y uso de los compuestos de la fórmula anterior.

Breve descripción de los dibujos

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

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

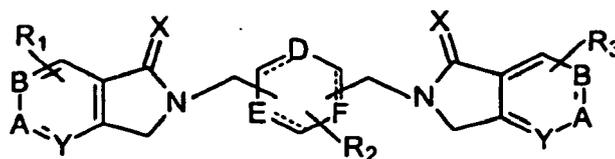
La figura 3 son datos de eliminación de oxígeno para el compuesto 306, una realización preferida de la presente invención, ■ = QC (muestra de referencia que comprende un 1,5 % de MXD6, un 2 % de mezcla madre de cobalto (neodecanoato de cobalto en PET); ▲ = 2 % de compuesto 306 + 2 % de mezcla madre de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

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

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

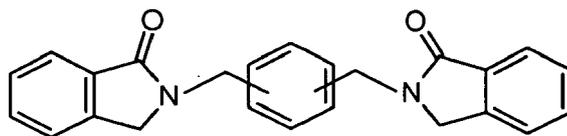
Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

La invención se refiere a compuestos que tienen la fórmula:

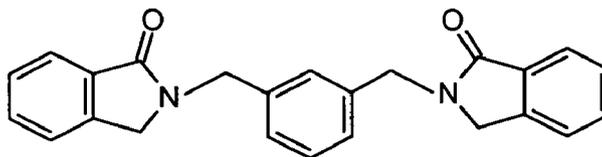


en la que X es O o S; Y, A y B son independientemente N o CH; D, E y F son independientemente CH, O o S; el símbolo ---- además de la línea continua representa un enlace sencillo o doble; y R₁, R₂ y R₃ son independientemente H, grupos aceptores de electrones y grupos donadores de electrones.

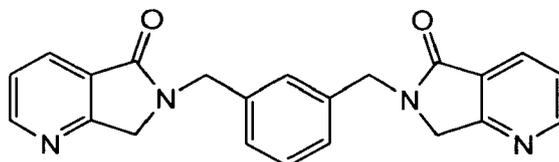
En algunas composiciones X es O; Y, A y son todos CH; D, E y F son todos CH; ---- es un doble enlace; y R₁, R₂ y R₃ son todos hidrógeno. Algunas composiciones tienen la fórmula



Otras composiciones tienen la fórmula

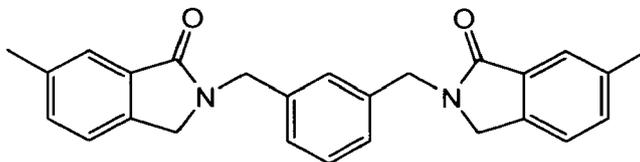


En otras realizaciones preferidas, X es O; Y es N, A y B son CH; D, E y F son todos CH; ---- es un doble enlace; y R₁, R₂ y R₃ son todos hidrógeno. Algunas composiciones de la presente invención tienen la fórmula



En otras realizaciones más R_1 y R_3 son grupos donadores de electrones. Los grupos donadores de electrones, conocidos también como grupos liberadores de electrones, son conocidos en la técnica. Los grupos donadores de electrones preferidos incluyen grupos alquilo de cadena ramificada y lineal, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y terc-butilo. Algunas composiciones preferidas de la presente invención tienen la fórmula:

5

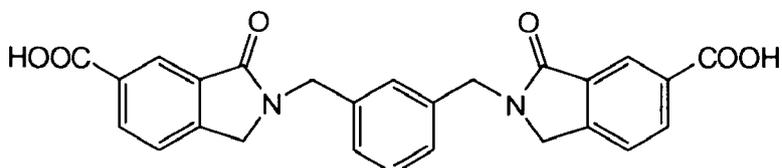


Otros grupos donadores de electrones preferidos incluyen alcoxi, por ejemplo, metoxi y etoxi. Otros grupos donadores de electrones preferidos más incluyen aminas, por ejemplo, -NH₂ y N(alquilo inferior)₂.

10

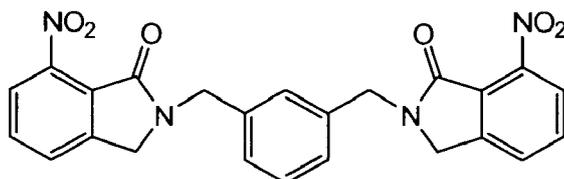
En otras realizaciones más, R_1 y R_3 son grupos aceptores de electrones. Se conocen en la técnica grupos aceptores de electrones. Los grupos aceptores de electrones preferidos incluyen nitro, ácido carboxílico, ésteres, por ejemplo, ésteres de alquilo inferior y ciano. Algunas composiciones preferidas de la presente invención tienen la fórmula:

15



Otras composiciones preferidas de la presente invención tienen la fórmula:

20



Otros aspectos se refieren a composiciones eliminadoras de oxígeno que reaccionan con oxígeno en presencia de metales de transición y sales de los mismos, que comprenden una cantidad eficaz de un compuesto descrito en el presente documento. La invención también se refiere a un sistema eliminador de oxígeno que comprende: (a) una composición eliminadora de oxígeno que comprende un compuesto de la Fórmula definida anteriormente; (b) una cantidad eficaz de un catalizador de metal de transición; y (c) una barrera funcional permeable al oxígeno.

25

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

30

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

35

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

40

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

45

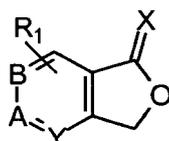
El antioxidante/eliminador de oxígeno de la invención se puede usar en una amplia gama de productos orgánicos normalmente sometidos a la degradación gradual en presencia de oxígeno durante el uso a lo largo de un periodo

50

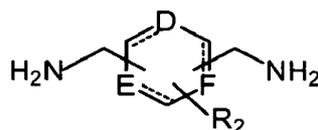
de tiempo prolongado. En algunas realizaciones, las composiciones orgánicas protegidas por los presentes antioxidantes son del tipo en el que la técnica reconoce la necesidad de protección antioxidante y al que habitualmente se añade un antioxidante de algún tipo para obtener una vida útil prolongada. La degradación oxidativa frente a la que se protege es el deterioro gradual lento de la composición orgánica más que, por ejemplo, la combustión. En otras palabras, los presentes aditivos no son necesariamente aditivos retardantes de llama ni supresores de llama.

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

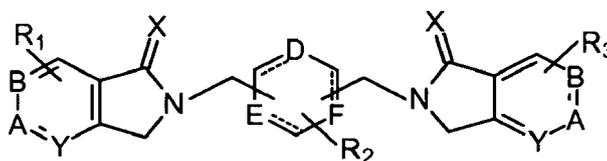
En algunas realizaciones, la invención se refiere a la síntesis de los compuestos de la invención. En un primer esquema de síntesis, aproximadamente 2 moles de un compuesto de fórmula



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



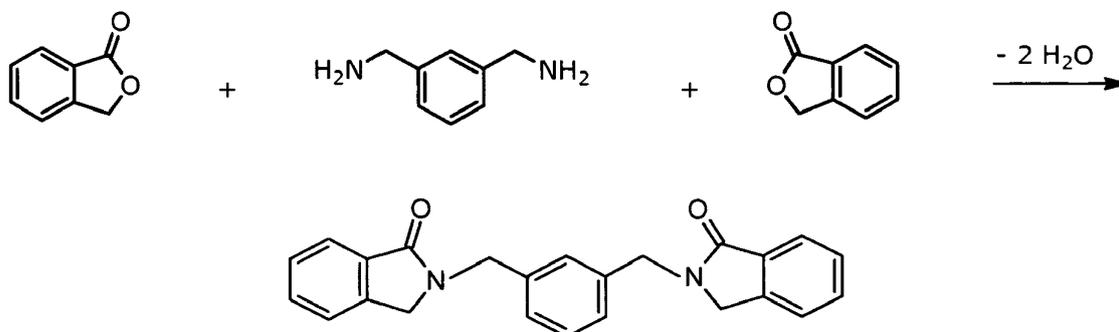
para producir el producto deseado que tiene la fórmula:



en la que todos los grupos son como se han definido anteriormente.

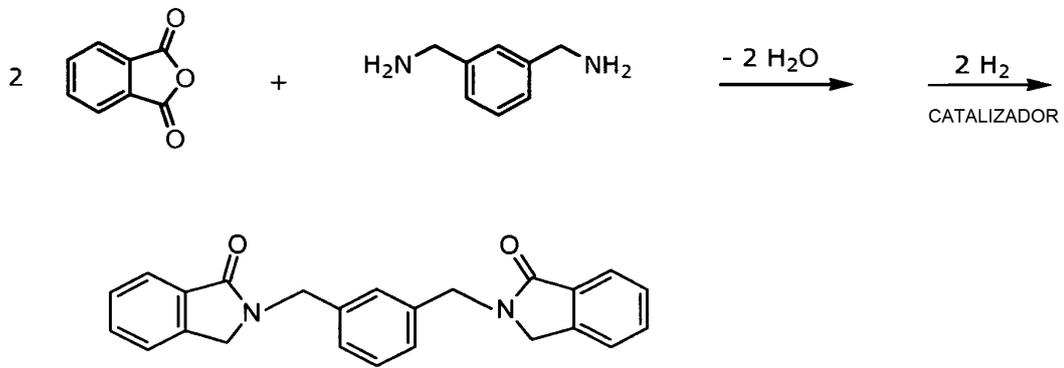
En una realización preferida, 2 moles de ftalida (también conocida como lactona del ácido o-hidroximetilbenzoico o 1,3-dihidrobenzo[c]furan-1-ona u oxoftalano o 1(3H)-isobenzofuranona) se hacen reaccionar con meta-xililendiamina como se muestra a continuación:

Esquema 1



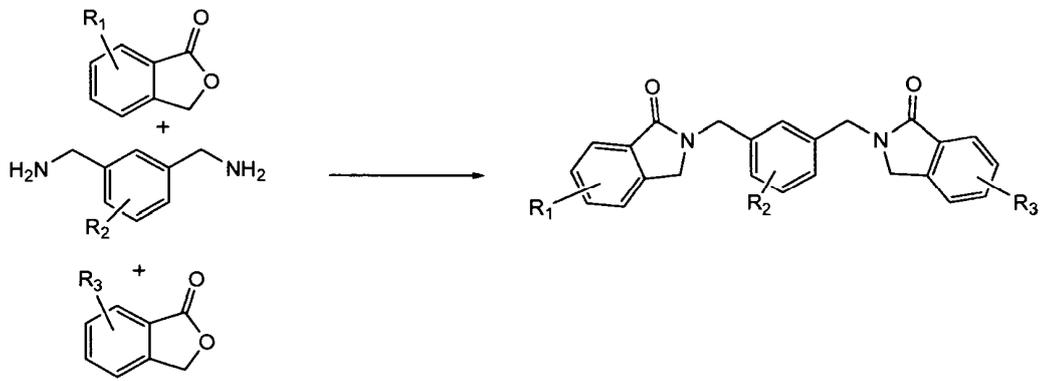
En otra realización de síntesis, se hace reaccionar anhídrido ftálico con meta-xililendiamina para producir el producto dimida y después como se muestra a continuación:

Esquema 2



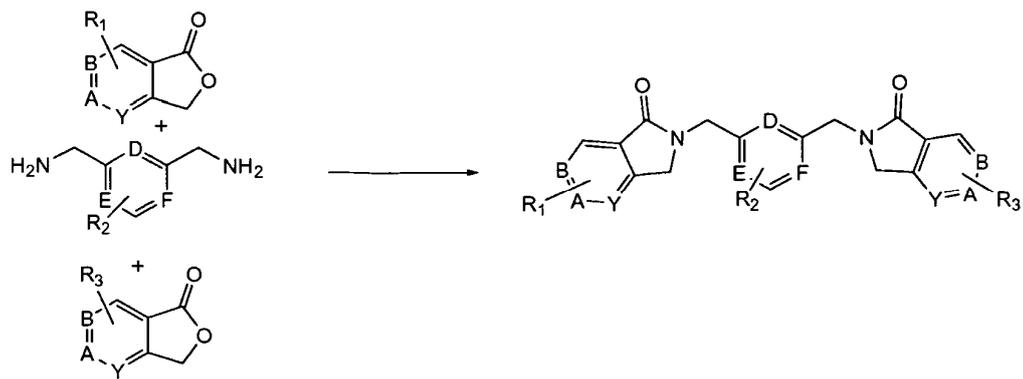
5 Otras realizaciones de la presente invención se pueden preparar usando métodos conocidos en general en la técnica de acuerdo con los siguientes esquemas

Esquema 3



10

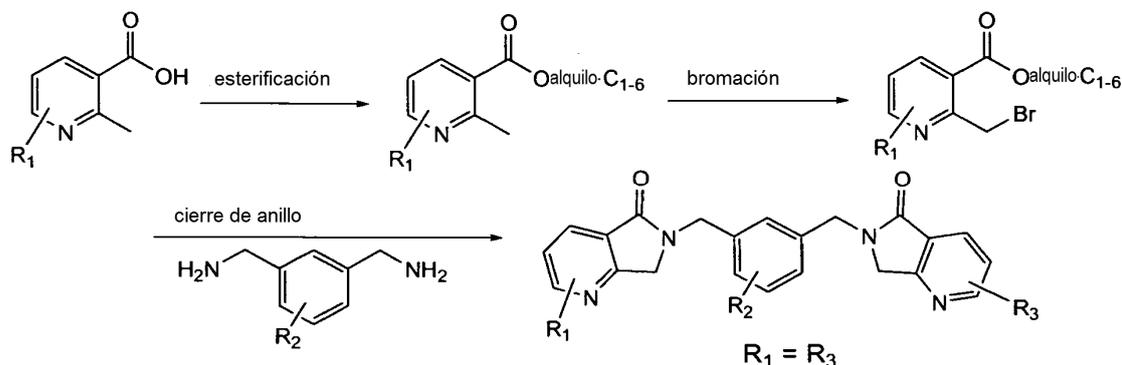
Esquema 4



15

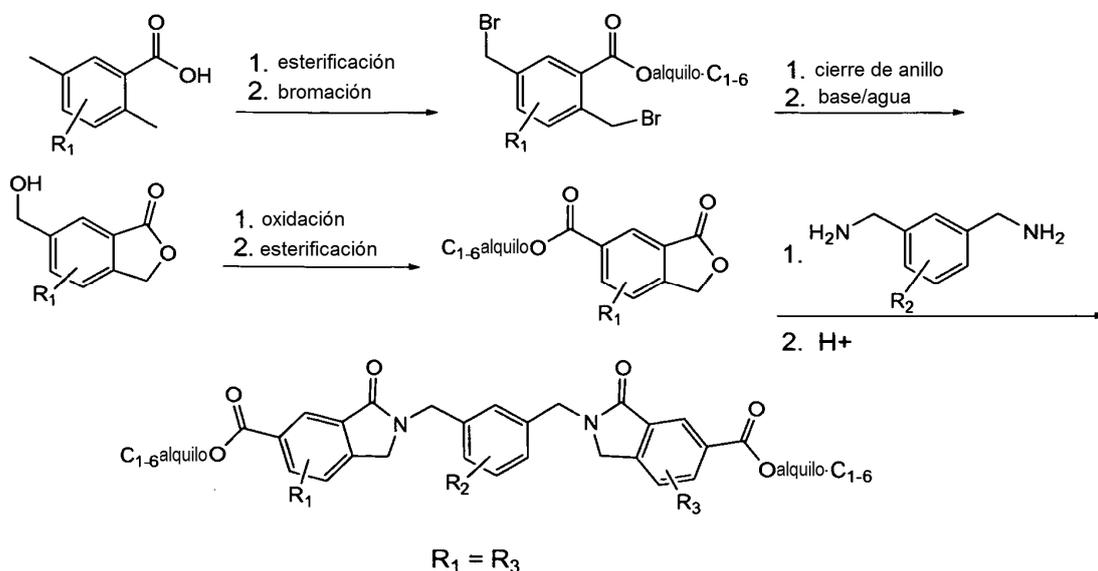
Se pueden preparar incluso realizaciones adicionales de acuerdo con los siguientes esquemas:

Esquema 5



5

Esquema 6



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

10

Los ejemplos de materiales orgánicos en los que los aditivos son útiles incluyen polímeros, tanto homopolímeros como copolímeros, de monómeros con insaturaciones olefinicas, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutadieno, y similares. También, se proporciona estabilización a poli-halogenohidrocarburos tales como poli(cloruro de vinilo), policloropreno, poli(cloruro de vinilideno), polifluoroolefinas, y similares. Los aditivos proporcionan protección antioxidante en cauchos naturales y sintéticos tales como copolímeros de monómeros con insaturaciones olefinicas incluyendo caucho de estireno-butadieno (caucho SBR), copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno tales como terpolímero de etileno, propileno y ciclopentadieno o 1,4-ciclooctadieno. Se protegen cauchos de polibutadieno tales como caucho cis-polibutadieno. Se estabilizan poli-2-cloro-1,3-butadieno (neopreno) y poli-2-metil-1,3-butadieno (caucho isopreno) mediante los presentes aditivos.

15

20

Igualmente, se estabilizan resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) eficazmente. Se protegen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, al igual que copolímeros de buteno-acrilato de metilo. Se estabilizan polímeros que contienen nitrógeno tales como poliuretanos, caucho de nitrilo, y copolímeros de acrilato de laurilo-vinilo-pirrolidona eficazmente. Se protegen composiciones adhesivas tales como disoluciones de policloropreno (neopreno) en tolueno.

25

Se estabilizan eficazmente aceites de petróleo tales como aceites lubricantes MidContinent y aceites lubricantes Gulfcoast refinados con disolvente. En aceites lubricantes hidrocarbonados, tanto minerales como sintéticos, los presentes aditivos son particularmente eficaces cuando se usan en combinación con un dihidrocarbuditiofosfato de cinc, por ejemplo, dialquilditiofosfato de cinc o dialcarilditiofosfato de cinc.

30

Se proporciona un alto grado de estabilización a lubricantes sintéticos de éster tales como los usados en turbinas y motores turborreactores. Los lubricantes sintéticos ésteres típicos incluyen sebacato de di-2-etilhexilo, tripelargonato

de trimetilolpropano, ésteres monocarboxílicos alifáticos C₅₋₉ de pentaeritritol, ésteres complejos formados por condensación en condiciones de esterificación, mezclas de polioles, poli(ácidos carboxílicos), y ácidos monocarboxílicos alifáticos y/o alcoholes monohídricos. Un ejemplo de estos ésteres complejos es el producto de condensación formado a partir de ácido adípico, etilenglicol y una mezcla de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₅₋₉. Se protegen plastificantes tales como ftalato de dioctilo eficazmente. También se pueden proteger, si es necesario, fracciones de petróleo pesadas tales como alquitrán y asfalto.

Se estabilizan eficazmente poliamidas tales como condensados de ácido adípico-1,6-diaminohexano y poli(ácido 6-aminohexanoico) (nylon). Se estabilizan poli(óxidos de alquileo) tales como copolímeros de fenol con óxido de etileno y óxido de propileno. Se estabilizan poli(éteres de fenilo) tales como poli(éter de 2,6-dimetilfenilo) formado por polimerización de 2,6-dimetilfenol usando un catalizador de cobre-piridina. También se protegen plásticos de policarbonato y otros poliformaldehídos.

También se proporciona un alto grado de protección a poliésteres lineales tales como condensados de anhídrido ftálico-glicol. También se proporciona un alto grado de protección a poliésteres tales como los derivados de ácido tereftálico y alquilenglicoles. También se protegen otros poliésteres tales como condensados de ácido trimelítico-glicerol. Se estabilizan eficazmente poliacrilatos tales como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo). También se estabilizan eficazmente poliacrilonitrilos y copolímeros de acrilonitrilos con otros monómeros con insaturaciones olefínicas tales como metacrilatos de metilo.

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

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

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

Las cantidades de los componentes usados en las formulaciones eliminadoras de oxígeno de la presente invención pueden afectar al uso y la eficacia de esta composición. Por tanto, las cantidades de polímero, catalizador de metal de transición, antioxidante, diluyentes poliméricos, aditivos, etc., pueden variar dependiendo del artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, una de las funciones principales de los polímeros descritos anteriormente es reaccionar de forma irreversible con el oxígeno durante el proceso de eliminación, mientras que una función principal del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. Por tanto, la cantidad de polímero afecta en gran medida 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 es consumido el oxígeno, así como al periodo de inducción.

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

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

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

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

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

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

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

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

Como se usa en el presente documento, la frase "que tiene la fórmula" o "que tiene la estructura" no tiene por objeto ser limitante y se usa de la misma forma que el término "comprende" se usa normalmente. La expresión "independientemente seleccionado entre" se usa en el presente documento para indicar que los elementos citados, por ejemplo, grupos R o similares, pueden ser iguales o diferentes.

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

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

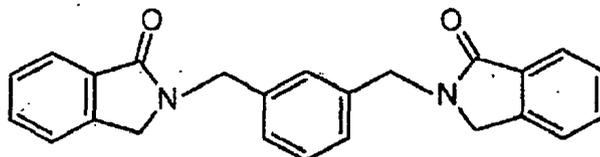
Cuando se presenta un intervalo de números en la solicitud, se entiende que el intervalo incluye todos los números enteros y fracciones del mismo entre los límites del intervalo expuesto. Un intervalo de números incluye expresamente los números de los extremos expuestos y los intermedios del intervalo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

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las realizaciones preferidas de la invención en relación con la síntesis de moléculas y el uso de las moléculas para la eliminación de oxígeno, así como de productos que contienen dichos eliminadores.

Ejemplos

Ejemplo 1

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



10

2,2'-(1,3-fenilenbis(metilen))bis(isoindolin-1-ona) (MXBP)

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

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

20

Ejemplo 2

- 25 Se seca resina de PET (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) en un secador Piovan (modelo N.º DSN 520 HE, Piovan Canada, Mississauga, Ontario), a 170 °C durante 4 horas (punto de rocío del aire usado = -50 °C) antes de alimentarla a una máquina de moldeo por inyección. El contenido de humedad de la resina (después de 4 h/170 °C) se mide mediante un analizador de humedad Mark 2 HP (Sartorius Omnimark Instrument Corp., Temp, AZ). El contenido de humedad del PET seco es aproximadamente 33 ppm.

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

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

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

Ejemplo 3 - Preparación de QC (referencia)

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

Ejemplo 4

- 55 Aproximadamente 2 semanas después del moldeo por soplado, 6 botellas preparadas de acuerdo con el ejemplo 2 se ponen en una máquina de medición de transmisión de oxígeno Illiop (Constar International, Inc., Philadelphia, PA) para medir la velocidad de transmisión de oxígeno. Se encontró que la velocidad de infiltración del oxígeno en estado estacionario para todas las botellas era aproximadamente 0,0005 cc/pkg/día (véase la tabla 1).

Tabla 1

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

Ejemplo 5

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

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

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

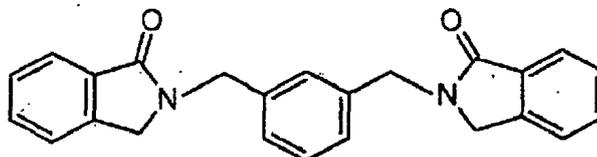
El molde se enfría con agua con un caudal de agua del proceso de aproximadamente 0,5 LPM.

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

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

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

Ejemplo 6 Preparación de MXBP

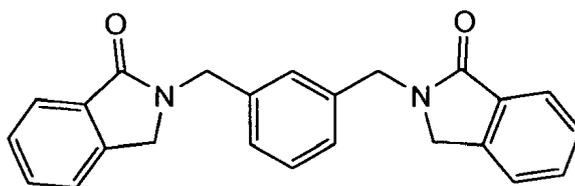


2,2'-(1,3-fenilenbis(metilen))bis(isoindolin-1-ona) (MXBP)

A 674,1 g (5,026 mol) de ftalida calentados a 115 °C se le añadieron 325,9 g (2,393 mol) de m-xililendiamina con barrido de nitrógeno. La solución se calentó a 190 °C y se mantuvo durante 1,5 h, y durante este tiempo se recogieron 20 ml de agua destilada en una trampa Dean-Stark. Después el calor se aumentó a 200 °C y se mantuvo durante 3,5 h y durante este tiempo se recogieron 23 ml adicionales de agua. Después el calor se aumentó a 210 °C y se mantuvo durante 12 h y durante este tiempo se recogieron 15 ml adicionales de agua. El valor de amina por valoración con ácido perclórico 0,1 N en ácido acético glacial era 28,1 mg de KOH/g de muestra. La reacción se mantuvo durante 7 h adicionales a 215 °C y durante este tiempo se recogieron 2 ml adicionales de agua, y el valor de amina había disminuido a 18,1 mg de KOH/g de muestra. Esta solución se enfrió a 125 °C y se añadieron 500 g de 1-metil-2-pirrolidinona. La solución se enfrió a 90 °C y se vertió en 4 litros de agua que contenían 40 g de ácido acético glacial con mezcla para crear una suspensión. Esta se filtró para proporcionar 1000 g de torta de filtración.

Esta se añadió a 1000 g de isopropanol (IPA) y 2000 g de agua y la suspensión resultante se filtró para proporcionar 1000 g de torta de filtración. Esta se añadió a 2200 g de IPA y la suspensión resultante se filtró para proporcionar 1600 g de torta de filtración. Esta se añadió a 1500 g de IPA y la suspensión resultante se filtró para proporcionar 1350 g de torta de filtración. Esta se añadió a 1300 g de IPA y la suspensión resultante se filtró para proporcionar 1240 g de torta de filtración. Esta se secó a 60 °C para proporcionar 671 g (73,4 % de rendimiento) de producto. Su punto de fusión era 154-157 °C. El valor de amina era menor de 0,5 mg de KOH/g de muestra. El espectro de infrarrojo estaba de acuerdo con el producto deseado.

Ejemplo 7 Preparación alternativa de MXBP



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

15 Ejemplo 8 - Métodos de purificación de MXBP

Método A

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

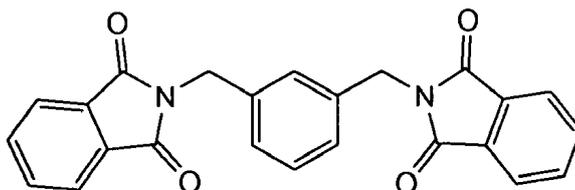
25 Método B

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

35 Método C

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

45 Ejemplo 9 (fuera del alcance de la invención):

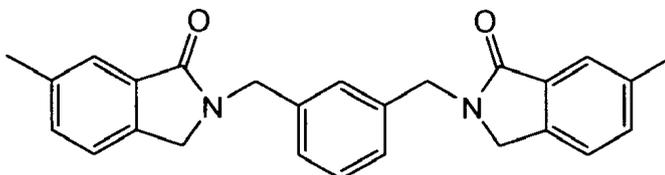
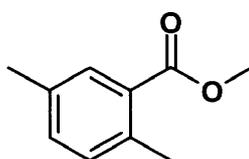


50 A una solución de 280 g de 1-metil-2-pirrolidinona, 420 g de xileno y 487,2 g (3,289 mol) de anhídrido ftálico calentada a 120 °C se le añadieron 213,3 g (1,566 mol) de m-xililendiamina a lo largo de 10 min y durante este tiempo la temperatura se aumentó a 145 °C. La solución se mantuvo a 140 °C durante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

suspensión resultante se filtró y lavó con 200 g de IPA. La torta de filtración se añadió a 1000 g de IPA y la suspensión resultante se filtró y se lavó con 200 g de IPA. La torta de filtración se secó al aire a temperatura ambiente para proporcionar 601,1 g (97,0 % de rendimiento) del producto deseado. Su punto de fusión era 243-248 °C. El espectro de infrarrojo estaba de acuerdo con el producto deseado.

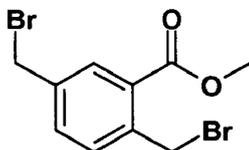
5

Ejemplo 10 - Compuesto 306

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

15 A una suspensión de 75 g (499 mmol) de ácido 2,5-dimetilbenzoico, 103 g (748 mmol) de carbonato potásico en 500 ml de DMF se le añadieron gota a gota 77,9 g (549 mmol) de yodometano con agitación a temperatura ambiente. Después de la adición, la suspensión se agitó durante 5 h adicionales. La mezcla de reacción después se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua y salmuera y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta 80 g de aceite incoloro como producto con un 97,6 % de rendimiento. RMN ¹H (CDCl₃) (300 MHz) δ 2,7 (s, 3H), 2,8 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 7,45 (s 1H), 7,51 (d, ³JHCCH = 7,9 Hz, 1H), 7,42 (d, ³JHCCH = 7,9 Hz, 1H).

20

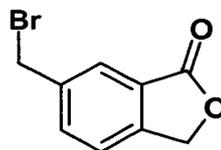
Etapa 2: di(2,5-bromometil)benzoato de metilo

25 A una mezcla de 80 g (487 mmol) de (2,5-dimetil)nitrobenzoato de metilo, 95,4 g (503 mmol) de N-bromosuccinimida en 500 ml de tetracloruro de carbono, se le añadieron 121 mg (0,5 mmol) de peróxido de benzoilo a 80 °C. Se continuó calentando durante 16 h y se enfrió a temperatura ambiente. Después la mezcla de reacción se lavó con solución saturada de bicarbonato sódico y salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro. Se separaron todos los sólidos por filtración y el filtrado se concentró hasta un total de 152 g de sólido de color amarillento con un 96,9 % de rendimiento. RMN ¹H (CDCl₃) (300 MHz) δ 3,95 (s, 3H), 4,49 (s, 2H), 4,96 (s, 2H), 7,49 (s 1H), 7,54 (d, ³JHCCH = 7,9 Hz, 1H), 7,47 (d, ³JHCCH = 7,9 Hz, 1H).

30

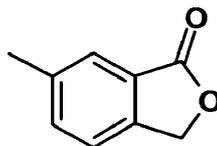
Etapa 3: 6-bromometilftalida

35



40 Una muestra pura de 152 g (472 mmol) de di(2,5-bromometil)benzoato de metilo se calentó a 120 °C con un ligero vacío. El sólido de color amarillento fundió a 80 °C. Después de 16 h de calentamiento, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Tras enfriar, se obtuvieron un total de 107 g de sólido de color marrón claro como producto con rendimiento cuantitativo. RMN ¹H (CDCl₃) (300 MHz) δ 4,58 (s, 2H), 5,30 (s, 2H), 7,49 (s 1H), 7,54 (d, ³JHCCH = 7,9 Hz, 1H), 7,47 (d, ³JHCCH = 7,9 Hz, 1H).

40

Etapa 4: 6-metilftalida

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

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

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

Preparación de placas

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

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

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

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

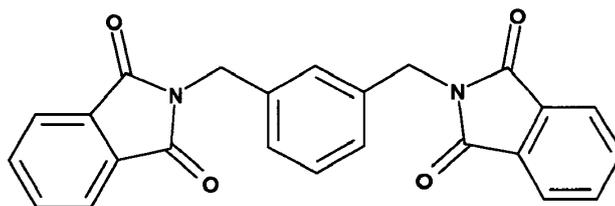
Se mezcla manualmente en una cubeta el compuesto 306 (19 g) con la mezcla madre seca (19 g) y PET seco (912 g). Esta mezcla se vierte en la tolva de alimentación de la máquina BOY 22S.

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

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

45 Ejemplo 11 (fuera del alcance de la invención)- Compuesto 307

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



Una suspensión de 100 g (675 mmol) de anhídrido ftálico, 46 g (338 mmol) de xilidiamina y 500 ml de ácido acético glacial se calentó a 100 °C. Después de 2 h de calentamiento, la mezcla de reacción era una solución transparente.

El calentamiento se continuó durante 22 h adicionales. Tras enfriar, se observó una suspensión de color blanco. El sólido de color blanco se filtró y se recristalizó en ácido acético para proporcionar 126,6 g de un producto de color blanco con un 94,5 % de rendimiento. RMN ¹H (DMSO-*d*₆) (500 MHz) δ 4,74 (s, 4H), 7,19 (dd, ³J_{HCCCH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HCCCH} = 1,5 Hz, 2H), 7,23 (s, 1H), 7,28 (dd, ³J_{HCCCH} = 7,7 Hz, 1H), 7,86 (complejo no resuelto, 8H).

Preparación de placas

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

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

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

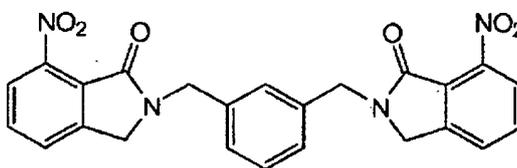
El molde se enfría con agua con un caudal de agua del proceso de aproximadamente 0,5 LPM.

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

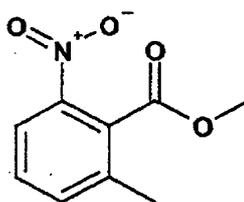
Las primeras 10 placas se descartan como placas de cambio. Después de descartar las 10 primeras placas, se recogen 8 placas para evaluar la eliminación de oxígeno. Los datos generados de la evaluación de la eliminación de oxígeno se muestran en la figura 5.

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

Ejemplo 12 - Compuesto 310

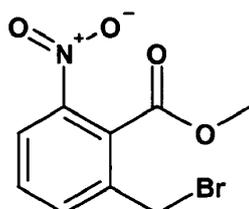


Etapas 1: (2-metil-6-nitro)benzoato de metilo



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

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



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

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

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

Preparación de placas

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

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

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

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

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

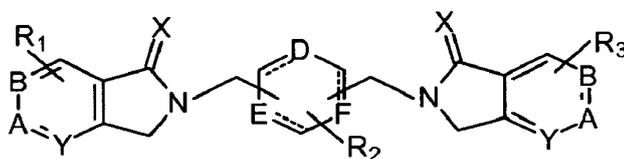
Las primeras 10 placas se descartan como placas de cambio. Después de descartar las 10 primeras placas, se recogen 8 placas para evaluar la eliminación de oxígeno. Los datos generados de la evaluación de la eliminación de oxígeno se muestran en la figura 4.

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

- 5 Como apreciarán los expertos en la materia, son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de los contenidos anteriores. Por tanto, se entiende que, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención puede ponerse en práctica de otro modo diferente del que se describe específicamente en el presente documento, y el alcance de la invención tiene por objeto abarcar todas las variaciones de este tipo.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la Fórmula:



5

en la que X se selecciona entre el grupo que consiste en O y S;

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

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

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

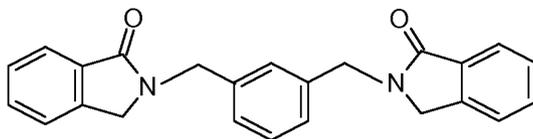
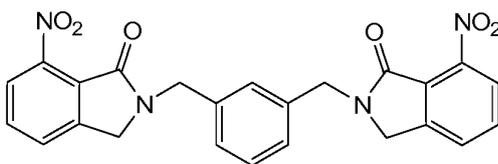
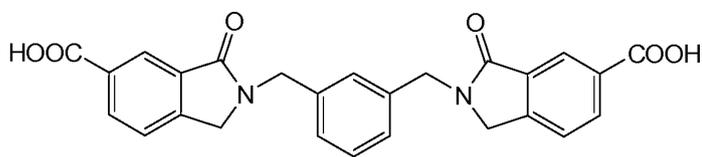
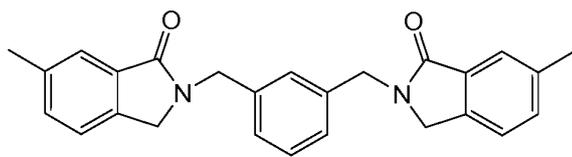
R1, R2 y R3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H, grupos aceptores de electrones y grupos donadores de electrones.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X es O; Y, A y B son todos CH; D, E y F son todos CH; ---- es un enlace doble; y R1, R2 y R3 son todos hidrógeno.

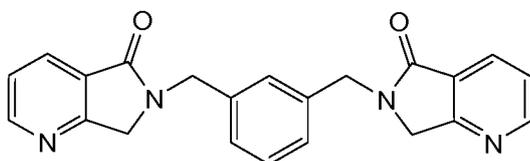
15

3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X es O; Y es N; A y B son CH; D, E y F son todos CH; ---- es un enlace doble; y R1, R2 y R3 son todos hidrógeno.

20 4. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, es decir

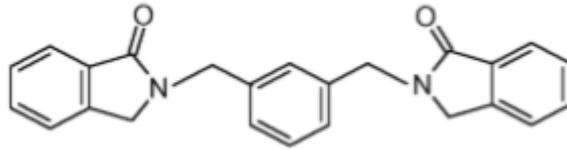


o



25

5. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la fórmula,



- 5
6. Una composición eliminadora de oxígeno que reacciona con oxígeno en presencia de metales de transición y sales de los mismos que comprende una cantidad eficaz de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10
7. Un sistema de eliminación de oxígeno que comprende:
- (a) una composición eliminadora de oxígeno que comprende un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1;
 - (b) una cantidad eficaz de un catalizador de metal de transición; y
 - (c) una barrera funcional permeable a oxígeno.

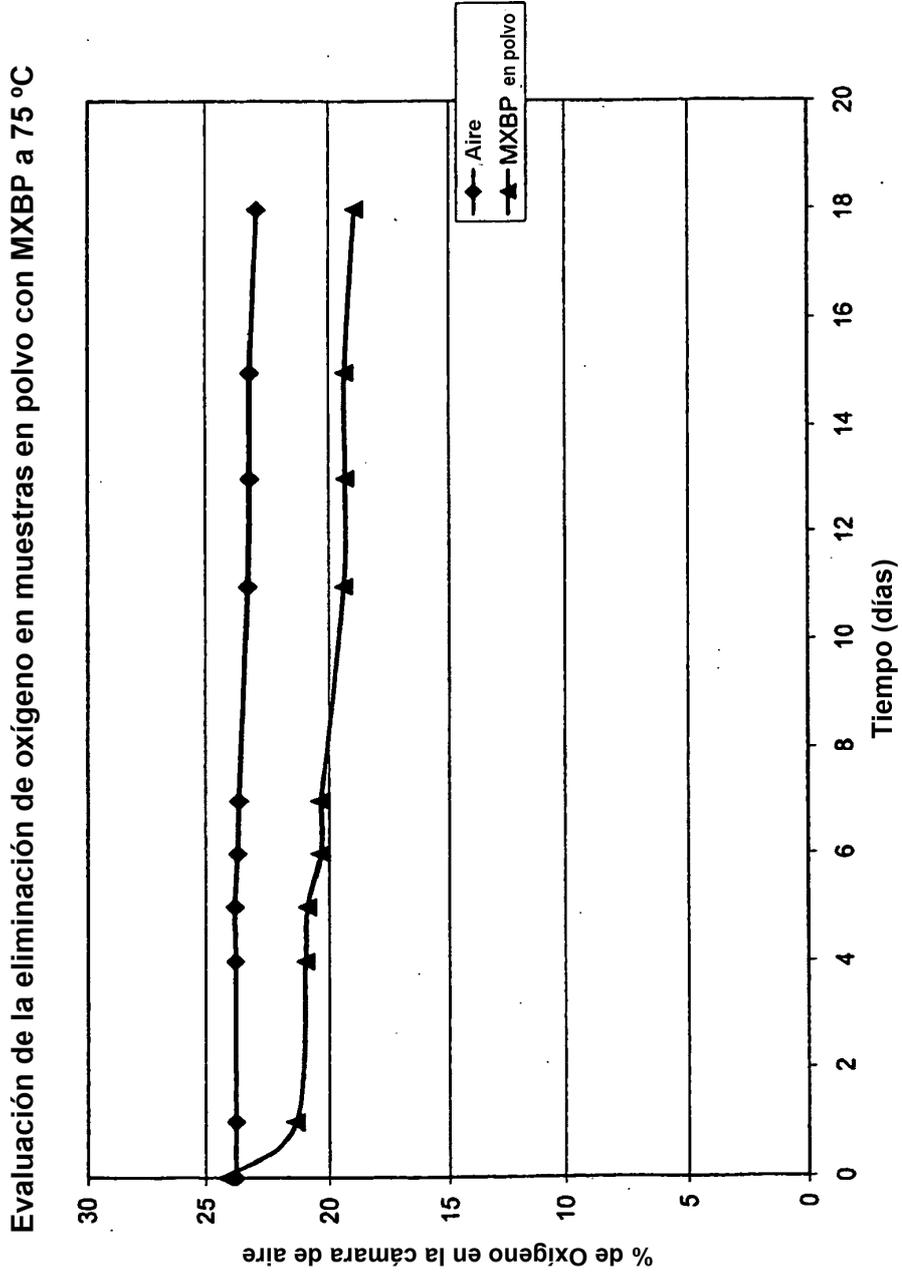


FIG. 1

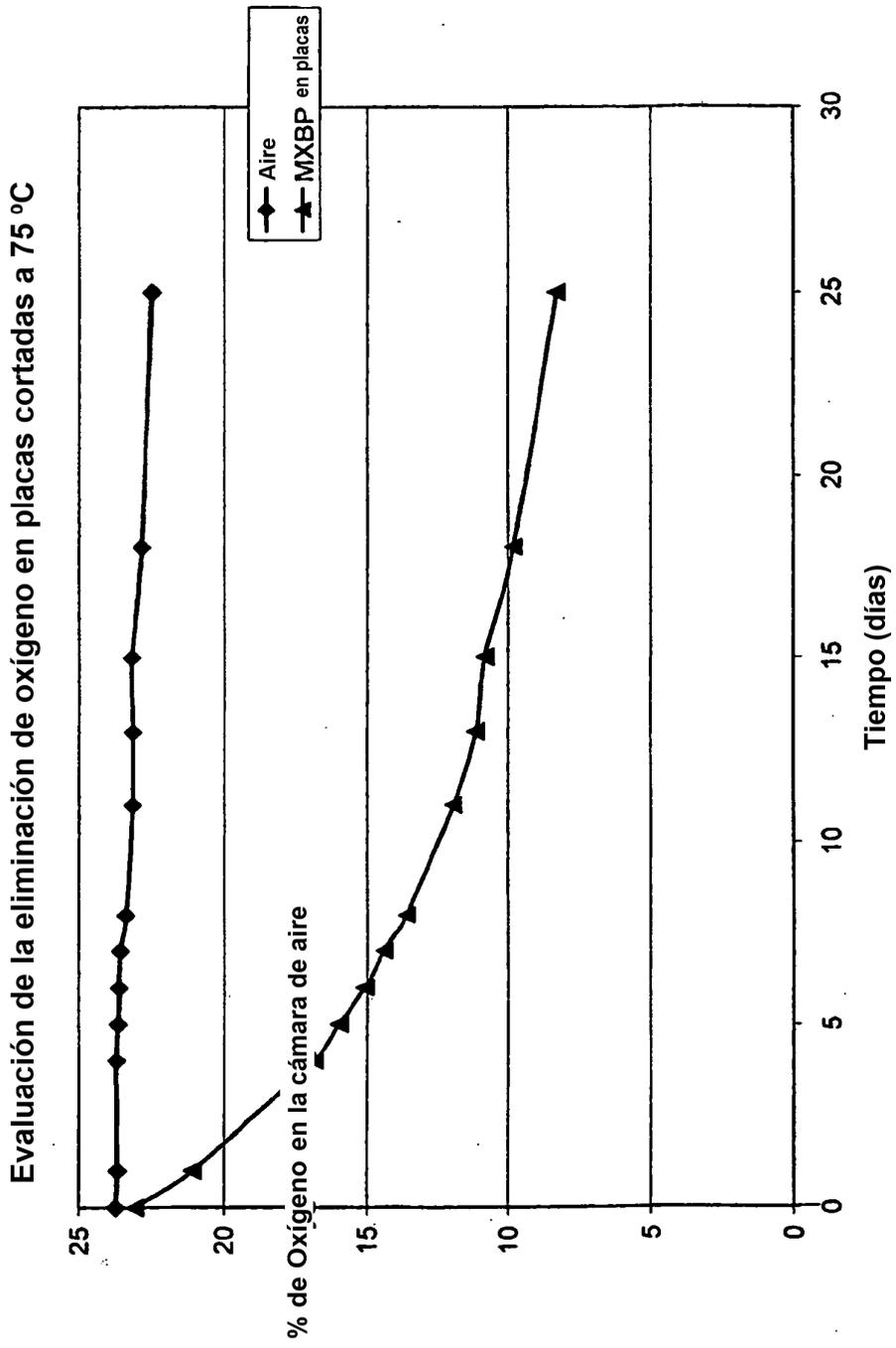


FIG. 2

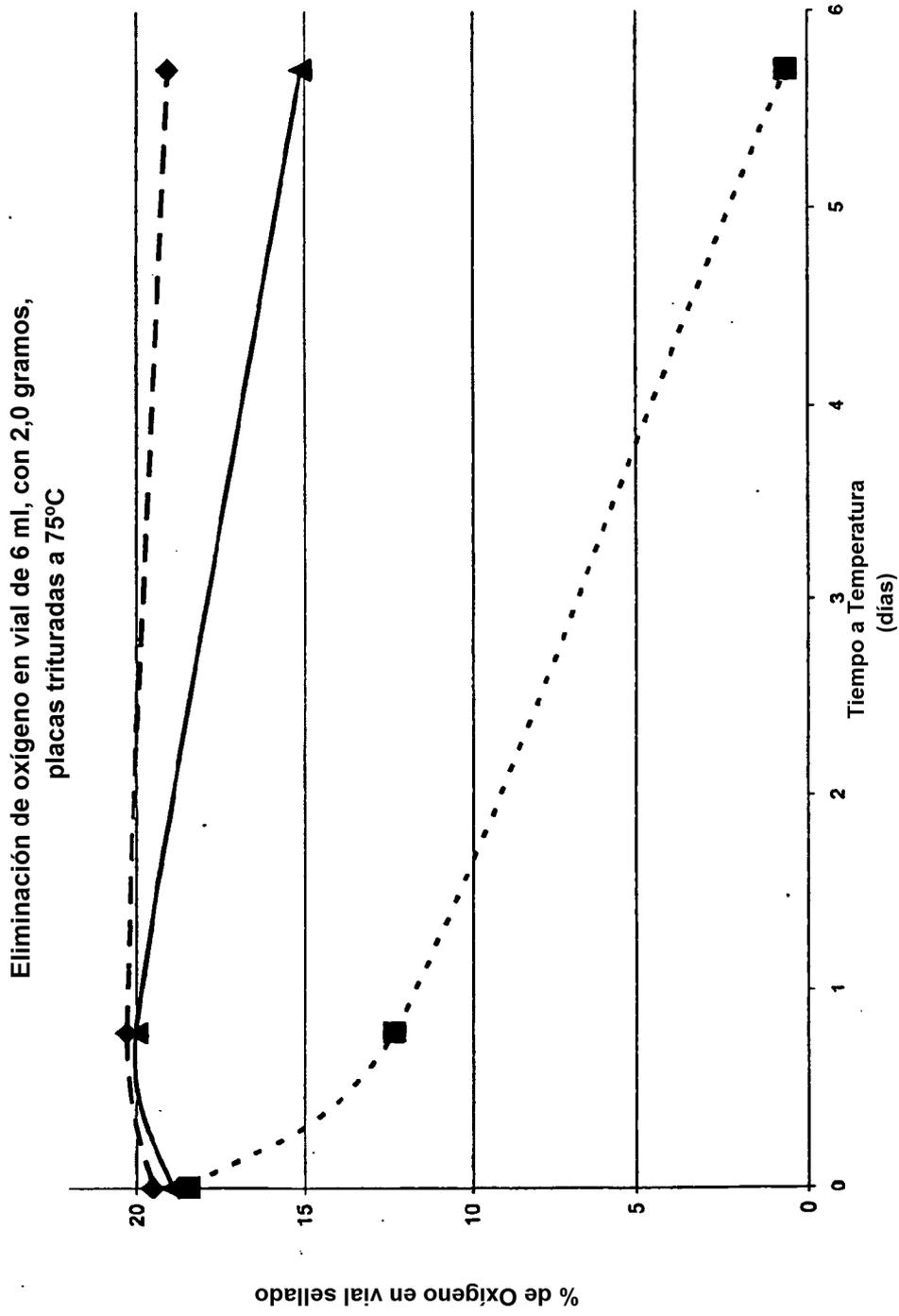


FIG. 3

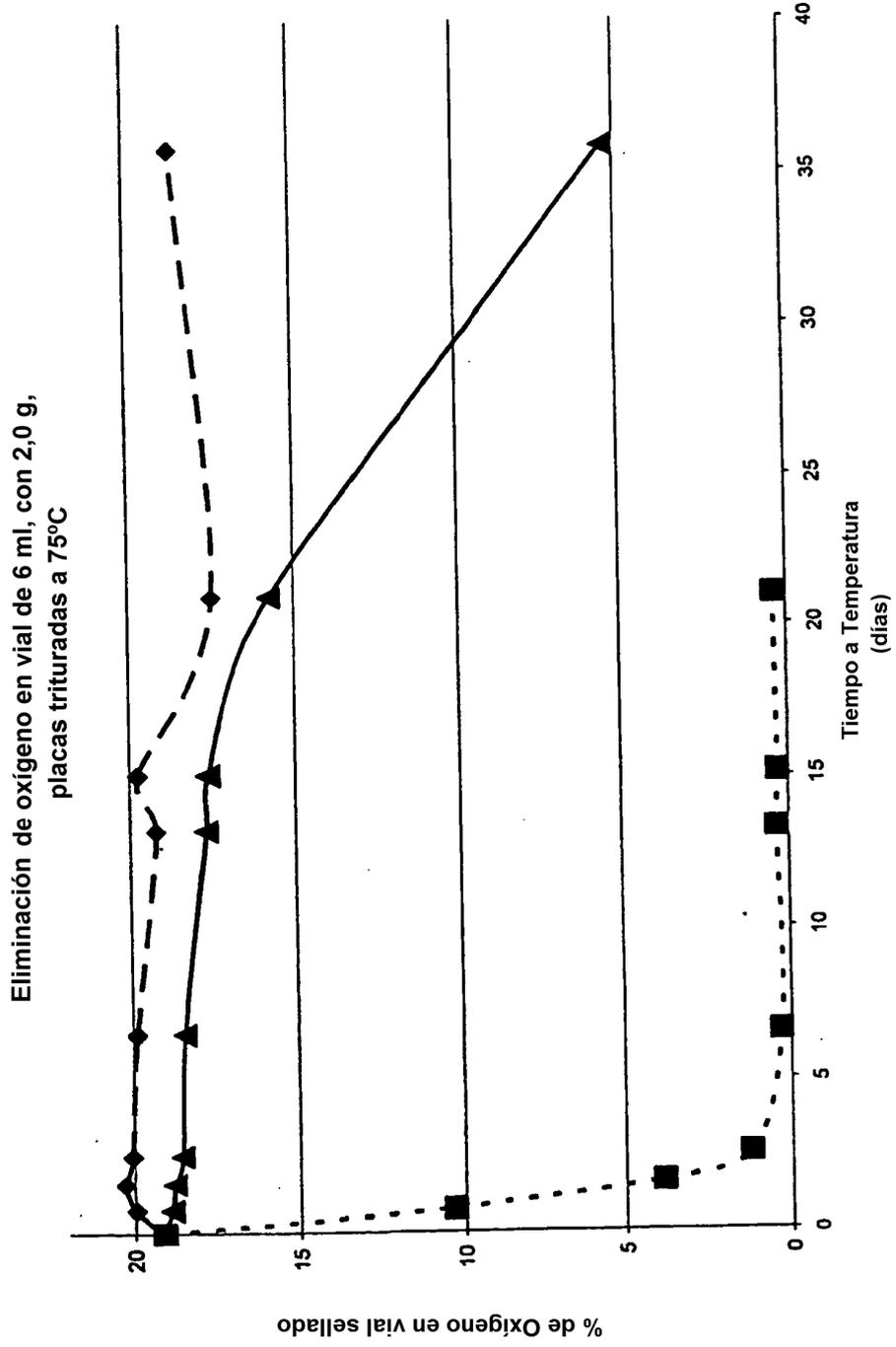


FIG. 4

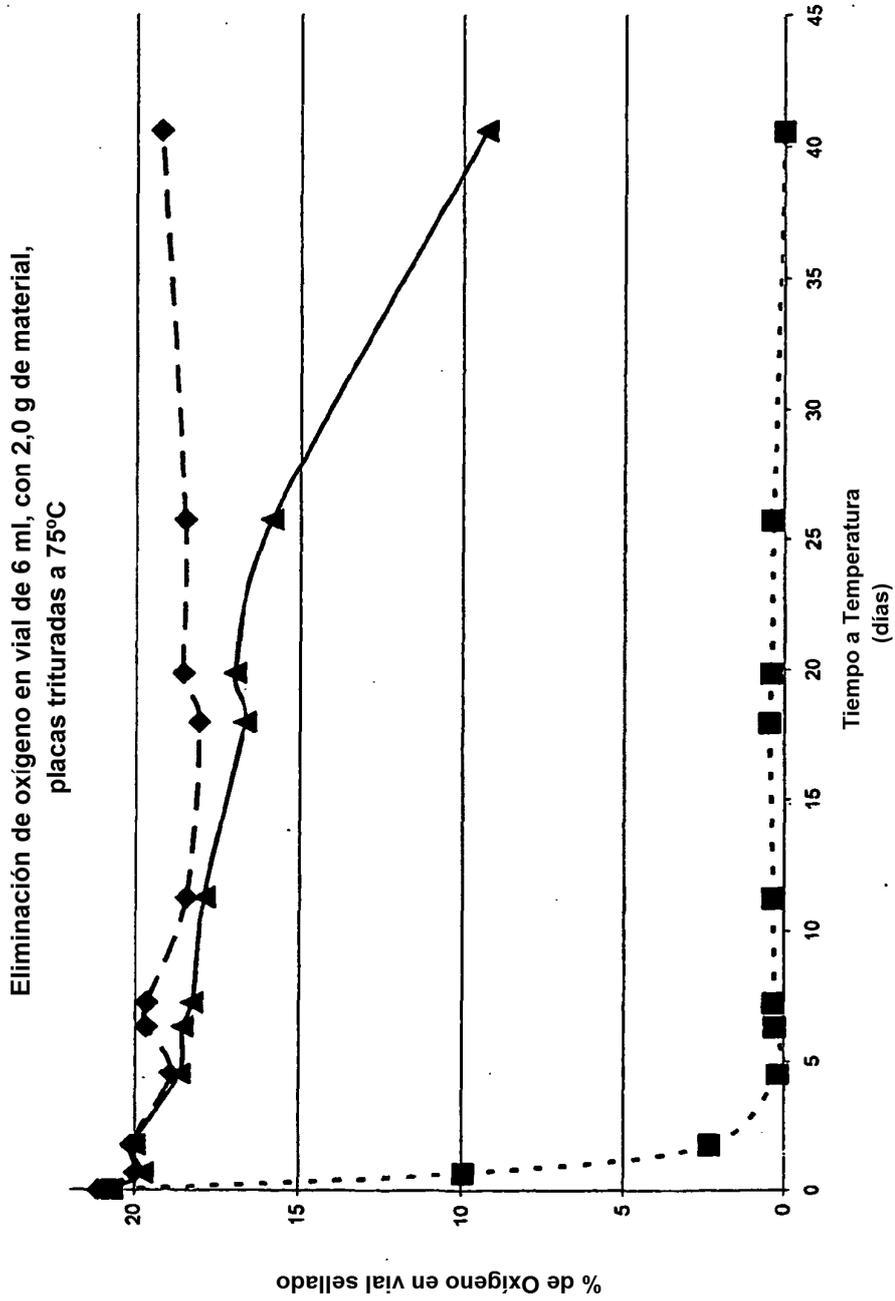


FIG. 5