

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 738**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/098** (2006.01)

**C08K 5/3417** (2006.01)

**C08L 67/02** (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 16163652 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018** **EP 3064541**

54 Título: **Composiciones captadoras de oxígeno bajas en fósforo que no requieren período de inducción**

30 Prioridad:

**16.05.2012 US 201261647745 P**

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

**22.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 690 738 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 captadoras de oxígeno bajas en fósforo que no requieren período de inducción

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se relaciona con composiciones útiles para la captación de oxígeno. La invención también se relaciona con composiciones sustancialmente transparentes que comprenden un polímero base que está sustancialmente libre de fósforo, un componente orgánico oxidable y un metal de transición. La invención también se dirige a usos de tales composiciones en la construcción de empaques para materiales sensibles al oxígeno.

Se conoce en la técnica la inclusión de un captador de oxígeno en la estructura de empaqueo para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Se cree que tales captadores reaccionan con el oxígeno que queda atrapado en el paquete o que penetra desde el exterior del paquete, extendiéndose así a la vida útil del contenido del paquete. Estos paquetes incluyen películas, botellas, contenedores y similares. Los alimentos, bebidas (tales como cerveza y zumos de fruta), cosméticos, medicinas y similares son particularmente sensibles a la exposición al oxígeno y requieren altas propiedades de barrera al oxígeno para preservar la frescura del contenido del paquete y evitar cambios en el sabor, textura y color.

Se sabe que el uso de ciertas poliamidas en combinación con un metal de transición es útil como material captador de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6 que contiene residuos meta-xileno en la cadena del polímero. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5,639,815; 5,049,624; y 5,021,515.

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

Las Patentes de EE.UU. No. 6,083,585 y 6,558,762 de Cahill divulgan las composiciones de poliéster captadoras de oxígeno en las que el componente captador de oxígeno es polibutadieno y el catalizador para el material captador de oxígeno son sales de metales de transición.

La Patente de EE.UU. 6,423,776 de Akkapeddi divulga el uso de polidienos oxidables o poliéteres oxidables como captadores de oxígeno en mezclas con poliamidas.

La Patente de EE.UU. 6.254.803 de Ching divulga el uso de polímeros que tienen al menos un grupo ciclohexenilo o funcionalidad como captadores de oxígeno.

En capas de barrera de paredes de empaquetamiento que están hechas de mezclas de un material captador de oxígeno polimérico tal como el descrito anteriormente en la técnica anterior, en una resina de polímero base tal como PET, puede producirse una turbidez indeseable debido a la inmiscibilidad de los materiales captadores poliméricos en PET. Es un hecho bien conocido que las mezclas de polímeros de estructuras químicas diferentes resultan invariablemente en una separación de fases debido a su incompatibilidad segmentaria mutua. La separación de fases es la causa raíz de la turbidez en tales mezclas.

Un enfoque para minimizar la turbidez en las mezclas de polímeros es el uso de compatibilizadores o agentes interfaciales que mejoran la capacidad de dispensar del captador polimérico en el polímero de base. Sin embargo, este enfoque, si bien puede reducir algo, no elimina la turbidez y, por lo tanto, no se puede lograr la alta claridad deseada. Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de materiales mejorados tales como compuestos orgánicos de bajo peso molecular que proporcionen una alta capacidad de captación de oxígeno cuando se mezclan en PET para formar recipientes mientras se mantiene una transparencia sustancial. En principio, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular son capaces de ser miscibles en polímeros base tales como PET debido a su tamaño molecular que les permite penetrar en el volumen libre que existe entre los segmentos de la cadena del polímero base.

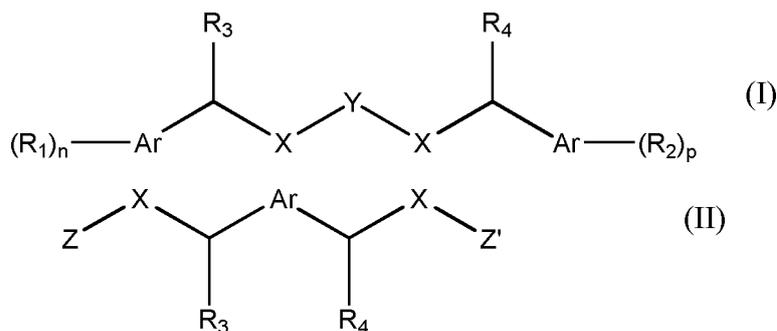
Además del aspecto, otro problema experimentado con los captadores de oxígeno de la técnica anterior es que, una vez que se incorporan en recipientes de plástico, requieren un período de inducción (es decir, un retraso de tiempo) antes del inicio de la captación de oxígeno. Por ejemplo, para recipientes moldeados que emplean diamidas tales como, por ejemplo, dibencil-adipamida (DBA) como captadores 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% de HR) después de que las botellas se llenan con agua desoxigenada. Este período de inducción no es aceptable en la práctica comercial real, donde los recipientes de plástico se preparan y se llenan inmediatamente (o poco después) con un producto alimenticio o de bebida sensible al oxígeno. La captación de oxígeno debe ocurrir inmediatamente después del llenado para proteger el sabor y las cualidades nutritivas de los productos alimenticios y/o de bebidas contenidos en el mismo.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de composiciones efectivas captadoras de oxígeno que satisfagan los requisitos de transparencia del recipiente y eliminen cualquier período de inducción para la captación de oxígeno de manera que no se necesite un envejecimiento o acondicionamiento prolongados de los recipientes formados.

5 Breve resumen de la invención

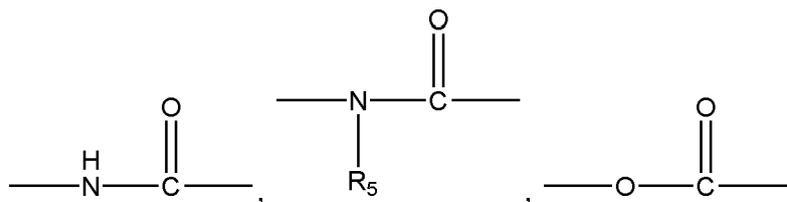
La presente invención satisface esta necesidad proporcionando una composición que comprende: a) un polímero base de poliéster; b) al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico seleccionado del grupo que consiste en: un compuesto de fórmula (I) o (II):

10



15 en la que, Ar es arilo o heteroarilo;

X es



20 o -O-;

Y es alquileno, cicloalquileno o arileno;

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

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

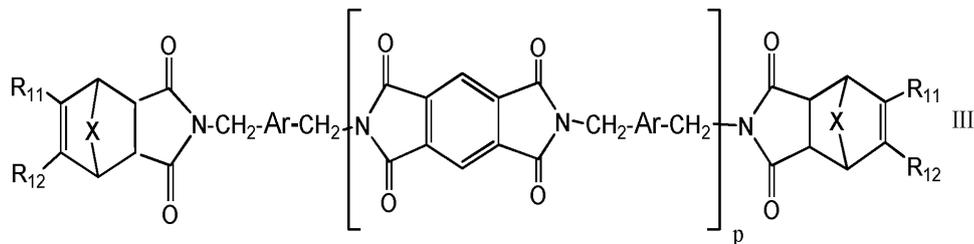
R<sub>5</sub> es alquilo, cicloalquilo o arilo;

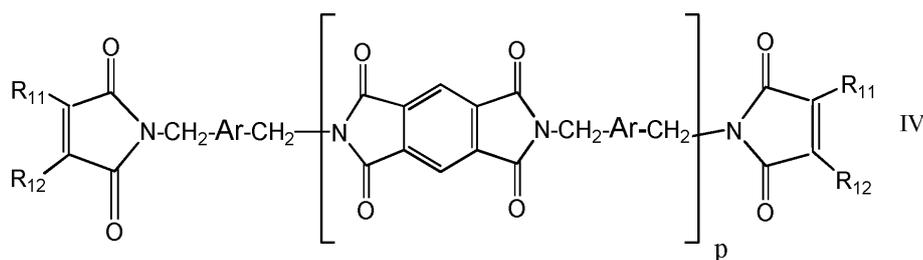
30 Z y Z' son cada uno independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo; and

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

y un compuesto de la Fórmula III o IV:

35





en la que,

- 5 Ar es una parte de o-, m- o p-fenileno, una parte de fenileno sustituido, o una parte de naftaleno; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alqueno y arilo; X es O o -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0, 1, o 2; y p = 0, 1, o 2; y

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

Breve descripción de los dibujos

- 15 La FIG. 1 es un gráfico que muestra el rendimiento de la captación de oxígeno de las composiciones de acuerdo con la presente invención; y

La FIG. 2 es un gráfico que muestra el rendimiento de la captación de oxígeno de las composiciones de acuerdo con la presente invención.

20

Descripción detallada de la invención

- 25 La presente invención se refiere a composiciones que son útiles en la fabricación de envases para materiales sensibles al oxígeno. En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un polímero 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 base de poliéster comprende menos de 30 ppm de fósforo total, y en el que la composición exhibe excelentes propiedades de captación de oxígeno así como una excelente claridad (es decir, falta de turbidez) cuando se moldea por soplado, por ejemplo, desde una preforma hasta un recipiente de monocapa mediante un proceso de moldeo por inyección, estiramiento y soplado. Si el polímero base de poliéster incluye más de 30 ppm de un compuesto que contiene fósforo, la composición requeriría un período de inducción antes de cualquier captación de oxígeno significativa.

30

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

35

En realizaciones preferidas, el polímero 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 está limitada y pueden incluir una composición en la polimerización en fase fundida, como una pella amorfa, como un polímero sólido establecidos, como una partícula semicristalina, como una composición de materia en una zona de procesamiento de fusión, como una preforma de botella, o en la forma de una botella moldeada por soplado u otros artículos. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es tereftalato de polietileno (PET).

40

Ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de tereftalato de polietileno modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulativa de menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos, o uno o más modificadores de compuestos de hidroxilo en una cantidad de menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 30% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos (referido colectivamente para abreviar como "PET") y homopolímeros y copolímeros de naftalato de polietileno 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 modificadores de ácido policarboxílico o modificados de menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 30% 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 compuestos de hidroxilo (denominados colectivamente aquí como "PEN") y mezclas de PET y PEN. Un compuesto modificador de ácido policarboxílico o compuesto de hidroxilo es un compuesto distinto del compuesto contenido en una cantidad de al menos 85% en moles. El polímero de poliéster preferido es tereftalato de polialquileno, y el más preferido es PET.

55

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

5 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 mezclas de los mismos, los componentes de ácido policarboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más ácidos policarboxílicos modificadores adicionales. Dichos ácidos policarboxílicos modificadores adicionales incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos  
10 de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componentes de ácidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares, siendo  
15 los más preferidos ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico. Debe entenderse que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos se incluye en el término "ácido policarboxílico". También es posible que ácidos policarboxílicos trifuncionales y de mayor orden modifiquen el poliéster.

20 El componente hidroxilo está hecho 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 hidroxílicos incluyen alcanodiolos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etilen glicol, propano diol y butano diol, entre los cuales etilen glicol es el más preferido para aplicaciones en contenedores. Además de estos dioles, otros componentes  
25 modificadores del compuesto hidroxílico pueden incluir dioles tales como dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de tales dioles incluyen dietilen glicol; trietilen glicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (que se consideran dioles modificadores si los residuos de etilen glicol están presentes en el polímero en una cantidad de al menos 85% en moles con base en los moles de todos los residuos del compuesto hidroxilo); pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); neopentil glicol; 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)-  
30 benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Típicamente, los poliésteres tales como el tereftalato de polietileno se preparan haciendo reaccionar un glicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su éster de dimetilo para producir un monómero y/u oligómeros de éster, 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 dietilen glicol. La cantidad del polímero de  
40 poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada oscila entre más del 50.0% en peso, o desde 80.0% en peso, o desde 90.0% en peso, o desde 95.0% en peso, o desde 96.0% en peso, o desde 97% en peso y hasta 99.90% en peso, con base en el peso combinado de todos los polímeros de poliéster y todos los polímeros de poliamida. Las composiciones de polímero de poliéster formuladas también pueden incluir mezclas de composiciones de polímero de poliéster formuladas con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato. En algunas composiciones preferidas, el poliéster comprende una mayoría de la composición de la invención, y en algunas realizaciones, el poliéster está presente en una cantidad de al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso %, con base en el peso de la composición (excluyendo rellenos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que sirven como modificadores de impacto o que forman una fase discontinua tal como la que se puede encontrar en bandejas de almacenamiento de alimentos en frío).

50 El polímero base de poliéster comprende menos de o igual a 10 ppm, y más preferiblemente el polímero base de poliéster está sustancialmente libre de fósforo. Como se ha usado aquí, el término "sustancialmente libre de fósforo" indica de 0 a 1 ppm de fósforo total. Las resinas de PET de grado de botella típicas comprenden más de 30 ppm de fósforo en la forma de ácido fosfórico o fosfónico, que se usan típicamente como un aditivo estabilizador durante el proceso de formación de resina. Sin pretender estar unida 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 captación de oxígeno en una botella moldeada por soplado. Los presentes inventores han descubierto que los recipientes con base en poliéster que comprenden un polímero base de poliéster que comprende menos de 30 ppm de fósforo mezclado con un componente orgánico oxidable no polimérico tal como, por ejemplo, los descritos a continuación, presentan sorprendentemente excelentes propiedades de captación de oxígeno sin un período de inducción como se esperaba en la técnica. Las resinas de PET "bajas en fósforo" adecuadas 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. Alguien de destreza ordinaria en la técnica sabrá cómo fabricar resinas de poliéster que están sustancialmente libres de fósforo.



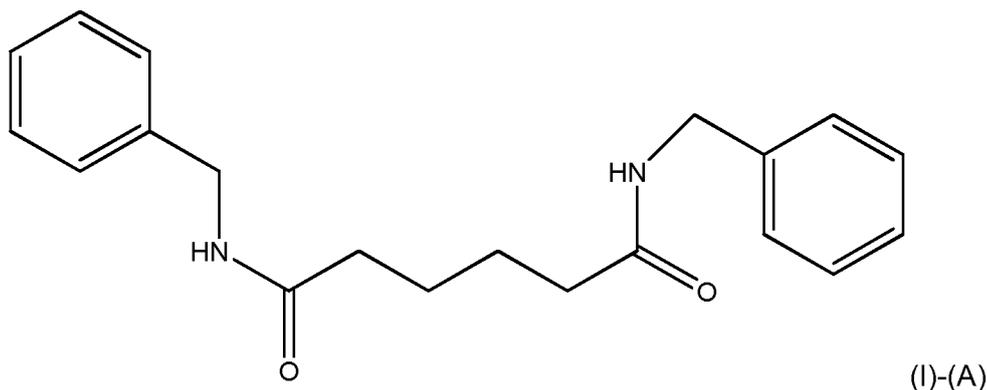
a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo y acenaftilenilo. En algunas realizaciones, fenilo es un arilo preferido. Los grupos arilo también pueden ser opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes.

Como se usa aquí, el término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo heterocíclico aromático, que puede ser un anillo único (monocíclico) o anillos múltiples (bicíclico, hasta tres anillos) fusionados juntos o unidos covalentemente y que tienen por ejemplo 5 a 20 miembros del anillo. Los anillos pueden contener de uno a cuatro heteroátomos seleccionados de nitrógeno (N), oxígeno (O) o azufre (S), en los que los átomos de nitrógeno o azufre están opcionalmente oxidados, o los átomos de nitrógeno son opcionalmente sustituidos (por ejemplo, por alquilo tal como metilo) o cuaternizados. Cualquier posición de anillo adecuada de la parte de heteroarilo puede estar unida covalentemente a la estructura química definida. Los grupos heteroarilo a manera de ejemplo incluyen, pero no están limitados a, pirrilo, furilo, piridilo, piridina-N-óxido, 1,2,4-tiadiazolilo, pirimidilo, tienilo, isotiazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, pirazinilo, pirimidilo, quinolilo, isoquinolilo, tiofenilo, benzotienilo, isobenzofurilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, carbazolilo, bencimidazolilo e isoxazolilo.

Los sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alqueno, arilo o heteroarilo son bien conocidos por los expertos en la técnica. Estos sustituyentes incluyen alquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, acetilo, ciano, nitro, glicerilo y carbohidrato, o dos sustituyentes tomados juntos pueden estar unidos como un grupo -alquileno para formar un anillo.

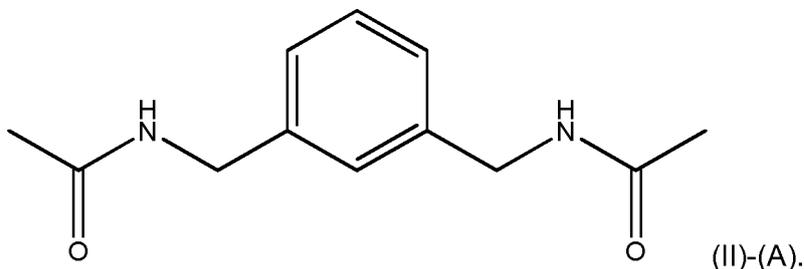
En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones comprenden al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico de la fórmula (I)-(A) o (II)-(A), que son especies preferidas de fórmulas (I) y (II), respectivamente:

Dibencil Adipamida (DBA)



o

N,N'- [1,3-fenilenobis (metilen)]bis acetamida



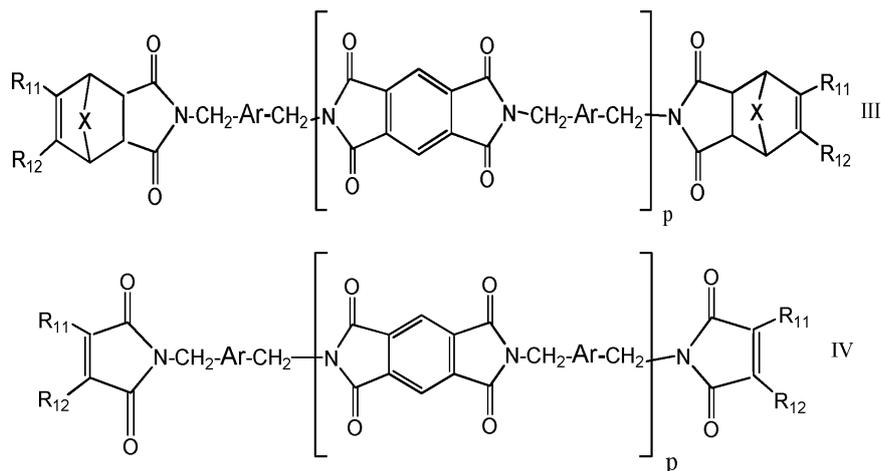
Al menos uno de estos compuestos orgánicos oxidables no poliméricos descritos aquí se usará normalmente en una cantidad de 0.1 a 10 por ciento en peso en un artículo con base en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, los compuestos orgánicos oxidables no poliméricos estarán presentes en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso con base en el peso de la composición. En otras realizaciones, los compuestos orgánicos oxidables no poliméricos estarán presentes en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso con base en el peso de la composición.

En soluciones de concentrado, la cantidad de compuesto orgánico oxidable no polimérico será típicamente de 10 a 90 por ciento en peso con base 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 con base en el peso de la composición.

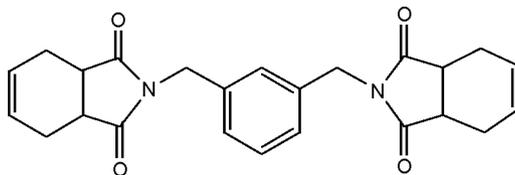
5 Los compuestos descritos aquí, que incluyen compuestos orgánicos oxidables no poliméricos (I) - (A) y (II) - (A), pueden prepararse por métodos sintéticos estándar conocidos por aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, se podría derivar un compuesto orgánico oxidable no polimérico (I) - (A) haciendo reaccionar ácido adípico y bencil amina. El compuesto orgánico oxidable no polimérico (II)-(A) podría prepararse haciendo reaccionar m-xileno diamina con un derivado de ácido fórmico.

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



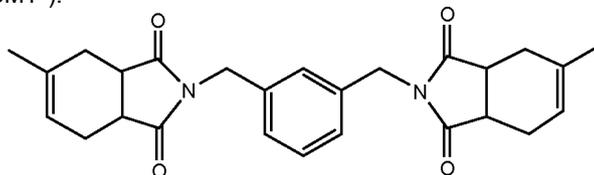
15 en la que Ar es una parte de o-, m- o p-fenileno, una parte de fenileno sustituido, o una parte de naftaleno; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alqueniilo y arilo; X es O o -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0, 1, o 2;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

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



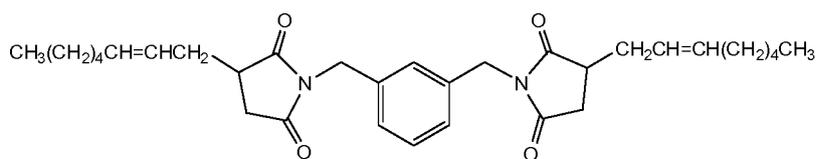
25 MXBT es una especie a manera de ejemplo de la fórmula III en la que Ar es una parte de m-fenileno, R<sub>11</sub> es H, R<sub>12</sub> es H, y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, donde n es 0 y p es 0.

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



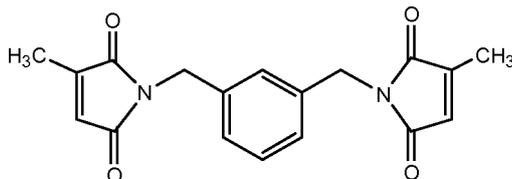
30 MXBMT es una especie a manera de ejemplo de la fórmula III en la que Ar es una parte de m-fenileno, R<sub>11</sub> es metilo, R<sub>12</sub> es H, y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, donde n es 0 y p es 0.

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



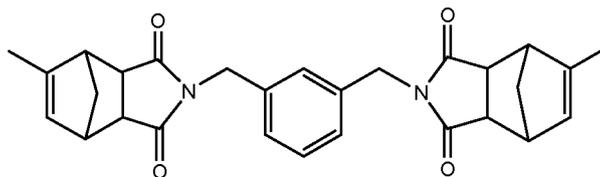
MXBO es una especie a manera de ejemplo de la fórmula IV en la que Ar es una parte de m-fenileno, R<sub>11</sub> es un grupo alquenoilo, R<sub>12</sub> es H, y p es 0.

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



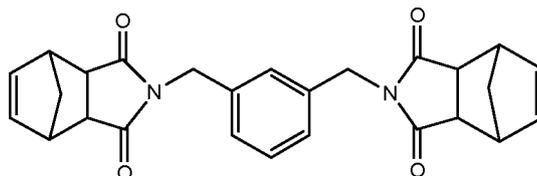
10 MXBC es una especie a manera de ejemplo de la fórmula IV en la que Ar es una parte de m-fenileno, R<sub>11</sub> es un grupo alquilo, R<sub>12</sub> es H, y p es 0.

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



15 MXBMN es una especie a manera de ejemplo de la fórmula III en la que Ar es una parte de m-fenileno, R<sub>11</sub> es metilo, R<sub>12</sub> es H, y X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n es 1 y p es 0.

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



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

30 Las síntesis de componentes orgánicos oxidables de acuerdo con las fórmulas III y IV se describen completamente en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. No. 2011/0275742, cuya divulgación se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

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

35 El metal de transición usado en las presentes composiciones es un metal en el estado de oxidación positiva. Debe observarse que se contempla que se pueden usar uno o más de tales metales. El metal de transición funciona para catalizar o promover la oxidación del componente oxidable orgánico (es decir, la reacción del componente oxidable orgánico con oxígeno molecular).

40 El metal de transición puede seleccionarse de la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla Periódica. El metal puede ser Rh, Ru o uno de los elementos de la serie de Sc a Zn (es decir, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). En algunas realizaciones, el cobalto se agrega en el estado de oxidación +2 o +3. En algunas realizaciones, se prefiere usar cobalto en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, se usa cobre en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, se usa rodio en el estado de oxidación +2. En ciertas

realizaciones, también se puede agregar zinc a la composición. Los compuestos de zinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

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

10 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 adecuados de captación de oxígeno. La cantidad exacta de metal de transición usada en una aplicación puede determinarse mediante ensayos que están dentro del nivel de habilidad de un experto en la técnica. En algunas realizaciones que implican aplicaciones de pared (a diferencia de las aplicaciones de concentrado 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 concentrado, el nivel de metal de transición puede oscilar entre 1000 y 10,000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el intervalo es de 2000 a 5000 ppm.

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

30 Las cantidades de los componentes usados en las formulaciones de captación de oxígeno de la presente invención pueden afectar el uso y la efectividad de esta composición. Por lo tanto, las cantidades de polímero base de poliéster, compuesto orgánico oxidable y catalizador de metal de transición pueden variar dependiendo del artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, la función principal de los componentes oxidables orgánicos detallados anteriormente es reaccionar irreversiblemente con oxígeno durante el proceso de captación, mientras que una función principal del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. Así, en gran medida, la cantidad del componente oxidable orgánico presente afecta la capacidad de captación 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 la tasa a la que el oxígeno es consumido así como el período de inducción.

40 La composición captadora de oxígeno de la presente invención puede incorporarse en artículos de empaçado que tienen diversas formas. Los artículos adecuados incluyen, pero no se limitan a, películas de láminas flexibles, bolsas flexibles, bolsas, recipientes rígidos y semirrígidos tales como botellas (por ejemplo, botellas de PET) o latas de metal, o combinaciones de los mismos.

45 Las películas y bolsas flexibles típicas incluyen aquellas usadas para empacar diversos artículos alimenticios y pueden estar compuestas por una o múltiples capas para formar la película global o el material de empaçado similar a una bolsa. La composición captadora de oxígeno de la presente invención puede usarse en una, algunas o todas las capas de dicho material de empaçado.

50 Los artículos rígidos o semirrígidos típicos incluyen recipientes de plástico, papel o cartón, tales como los usados para jugos, refrescos, así como bandejas o tazas termoformadas que normalmente tienen un espesor en el intervalo de 100 a 1000 micrómetros. Las paredes de tales artículos pueden comprender capas simples o múltiples de materiales. Los artículos también pueden tomar la forma de una botella o lata de metal, o una corona, tapa, recubrimiento de corona o tapa, plastisol o junta. La composición captadora de oxígeno de la presente invención se puede usar como una capa o porción integral de, o como un revestimiento o recubrimiento externo o interno de, el artículo de empaçado semirrígido o rígido formado. Como un revestimiento, la composición captadora de oxígeno se puede extruir como una película junto con el propio artículo rígido, por ejemplo, en un proceso de coextrusión, recubrimiento por extrusión o laminación por extrusión, para formar el revestimiento in situ durante la producción del artículo; o alternativamente se puede adherir mediante calor y/o presión, mediante adhesivo, o mediante cualquier otro método adecuado a una superficie exterior del artículo después de que se ha producido el artículo.

65 En una realización preferida de la presente invención, se puede emplear la composición de la presente invención, es decir, un polímero 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 componente orgánico oxidable no polimérico como se describió anteriormente para formar una botella monocapa. En otra realización preferida de la presente invención, la composición de la presente

invención puede formar una capa de una botella multicapa en la que la capa que comprende la composición de la presente invención comprende desde al menos 1% y típicamente 2 hasta 6% de un compuesto que tiene la estructura de fórmula I o II.

5 Además de los artículos aplicables para empacar alimentos y bebidas, los artículos para empacar otros productos sensibles al oxígeno también se pueden beneficiar de la presente invención. Dichos productos incluirían productos farmacéuticos, productos médicos sensibles al oxígeno, metales o productos que se pueden corroer, dispositivos electrónicos y similares.

10 La composición también puede incluir otros componentes tales como pigmentos, rellenos, coadyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desmoldantes, estabilizadores, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, agentes nucleantes tales como polietileno y polipropileno, estabilizadores de fosfito y colorantes. Otros componentes adicionales son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden añadirse a la composición existente siempre que no afecten negativamente al  
15 rendimiento de las composiciones. Típicamente, la cantidad total de dichos componentes será inferior al 10% en peso con respecto a la composición completa. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es menor que 5%, en peso con respecto a la composición total.

20 Un aditivo común usado en la fabricación de composiciones de polímero de poliéster usadas para fabricar botellas moldeadas por soplado y estiramiento es un aditivo de recalentamiento porque las preformas preparadas a partir de la composición deben recalentarse antes de entrar en el molde para soplar por estiramiento en una botella. Puede usarse cualquiera de los aditivos de recalentamiento convencionales, tales aditivos incluyen diversas formas de partículas negras, por ejemplo negro carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vítreo y carburo de silicio; las partículas grises tal como antimonio y otros aditivos de recalentamiento tal como sílices, óxido de hierro  
25 rojo, etc.

En muchas aplicaciones, no solo el contenido del empaque es sensible a la entrada de oxígeno, sino que los contenidos también pueden verse afectados por la luz UV. Los jugos de frutas y productos farmacéuticos son dos ejemplos de tales contenidos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, es deseable incorporar en la composición  
30 de poliéster cualquiera de los compuestos absorbentes de UV conocidos en cantidades efectivas para proteger los contenidos empacados.

Las presentes composiciones se pueden preparar mezclando un polímero base de poliéster bajo en fósforo (PET, por ejemplo) con el componente orgánico oxidable y la composición de metal de transición. Tales composiciones se  
35 pueden preparar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. 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 a partir del proceso de fabricación del polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base de poliéster bajo en fósforo, el componente orgánico oxidable y el metal de transición se mezclan volteando en una tolva. Se pueden añadir otros ingredientes opcionales durante este proceso de mezcla o añadirlos a la mezcla  
40 después de la mezcla mencionada anteriormente o a un componente individual antes del paso de mezcla antes mencionado.

La presente composición también se puede preparar añadiendo cada ingrediente por separado y mezclando los ingredientes antes de procesar en estado fundido la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones,  
45 la mezcla puede ser justo antes de la zona de proceso de fusión. En otras realizaciones, uno o más ingredientes pueden premezclarse en un paso separado antes de reunir todos los ingredientes.

En algunas realizaciones, la invención se refiere al uso de las composiciones descritas aquí como un componente de una pared que se usa en un empaque para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad de captación necesaria de un paquete generalmente tendrá que ser mayor para las paredes que tienen una mayor permeabilidad en ausencia de aditivos de captación. En consecuencia, un buen efecto es más difícil de lograr con materiales de permeabilidad inherentemente más altos.  
50

La pared puede ser rígida, una lámina flexible o una película adherente. Puede ser homogénea o laminada o recubierta con otros polímeros. Si está laminada o recubierta, entonces la propiedad de captación puede residir en una capa de la pared cuya permeabilidad es relativamente alta en ausencia de captación y que por sí sola no funcionaría muy satisfactoriamente pero que funciona satisfactoriamente en combinación con una o más otras capas que tienen una permeabilidad relativamente baja pero propiedades de captación de oxígeno insignificantes o insuficientes. Una sola de tales capas podría usarse en el exterior del paquete, ya que este es el lado del que  
60 proviene el oxígeno cuando el paquete se llena y sella. Sin embargo, una capa de este tipo a cada lado de la capa de captación reduciría el consumo de capacidad de captación antes del llenado y sellado.

Cuando las presentes composiciones se usan 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<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día). La permeabilidad de la composición proporcionada por la presente invención es ventajosamente no más de tres cuartas partes de la misma en ausencia de propiedades de captación de oxígeno. En algunas realizaciones, la  
65

5 permeabilidad no es más de la mitad, un décimo en ciertas realizaciones, un vigésimo quinto en otras realizaciones, y no más de un centésimo en aún otras realizaciones de la misma en ausencia de propiedades de captación de oxígeno. La permeabilidad en ausencia de propiedades de captación de oxígeno es ventajosamente no más de 17 cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día), o 10, y o 6. Se puede lograr un efecto particularmente bueno para tales permeabilidades en el intervalo de 0.5 o 1.0 , a 10, o 6.0, cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día). La medición de la permeación de oxígeno puede ser realizada por un experto en la técnica que emplea instrumentación de permeación de oxígeno (OTR) tal como, por ejemplo, instrumentos OX-TRAN® disponibles en MOCON, Inc. (Minneapolis, MN).

10 Las permeabilidades descritas anteriormente se logran sin un período de inducción, lo que, en términos prácticos, indica que tales permeabilidades se pueden lograr inmediatamente después de que se forma el recipiente.

15 En otro aspecto, la presente composición se puede usar como un concentrado para mezclar con un polímero o un componente que contiene polímero. En tales composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición será mayor para permitir que el producto combinado final tenga cantidades adecuadas de estos componentes. El concentrado también puede contener una cantidad del polímero con el que se mezclará el concentrado. En otras realizaciones, el concentrado puede contener un polímero que sea compatible con el polímero con el que se va a mezclar el concentrado.

20 En un aspecto más, las composiciones de la presente invención se pueden usar para formar una capa de una pared que proporciona principalmente captación de oxígeno (otra capa que incluye polímero que proporciona barrera a los gases sin captación importante), o como un captador de espacio en la cabeza (completamente cerrado, junto con el contenido del paquete, por un muro de paquete). Tales técnicas son bien conocidas por los expertos en la técnica.

25 El período de tiempo para el que se mantiene la permeabilidad puede extenderse almacenando los artículos en contenedores sellados o bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno antes de su uso con materiales sensibles al oxígeno.

30 En otro aspecto, la invención proporciona un paquete, ya sea rígido, semirrígido, plegable, con tapa o flexible o una combinación de estos, que comprende una pared tal como se forma a partir de las composiciones descritas aquí. Dichos paquetes pueden formarse por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

35 Entre las técnicas que se pueden usar para fabricar artículos se encuentran el moldeo en general, moldeo por inyección, moldeo por estiramiento-soplado, extrusión, termoformado, moldeo por extrusión-soplado y (específicamente para estructuras multicapa) coextrusión y laminación usando capas de unión adhesivas. La orientación, por ejemplo, mediante moldeo por estiramiento y soplado, del polímero es especialmente atractiva con poliésteres de ftalato debido a las ventajas mecánicas conocidas que resultan.

40 La zona de procesamiento en estado fundido para hacer el artículo se puede hacer funcionar bajo condiciones habituales efectivas para fabricar los artículos previstos, tales como preformas, botellas, bandejas y otros artículos mencionados a continuación. En una realización, tales condiciones son efectivas para procesar la masa fundida sin aumentar sustancialmente la IV de la masa fundida y que son inefectivas para promover reacciones de transesterificación. En algunas realizaciones preferidas, las condiciones operativas adecuadas efectivas para establecer una mezcla física del polímero de poliéster bajo en fósforo, componente orgánico oxidable y metal de transición son temperaturas en la zona de procesamiento de fusión dentro de un intervalo de 250 ° C a 300 ° C en un tiempo de ciclo total de menos de 6 minutos, y típicamente sin la aplicación de vacío y bajo una presión positiva que varía de 0 psig a 900 psig. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia de la masa fundida en el tornillo puede variar de 1 a 4 minutos.

50 Los artículos específicos incluyen preformas, recipientes y películas para el empaqueo de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal donde se necesita una alta barrera de oxígeno. Ejemplos de recipientes de bebidas son botellas para contener agua y refrescos carbonatados, y la invención es particularmente útil en aplicaciones de botellas que contienen jugos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida donde el oxígeno afecta negativamente el sabor, fragancia, rendimiento (previene la degradación de vitaminas), o el color de la bebida. Las composiciones de la presente invención también son particularmente útiles como una lámina para termoformado en paquetes rígidos y películas para estructuras flexibles. Los paquetes rígidos incluyen bandejas y tapas de alimentos. Ejemplos de aplicaciones de bandejas de alimentos incluyen bandejas de alimentos dobles que se pueden hornear o bandejas de almacenamiento en frío, tanto en el recipiente base como en el tapado (ya sea una tapa o una película termoformada), donde la frescura del contenido de alimentos puede deteriorarse con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la fabricación de envases y recipientes cosméticos para productos farmacéuticos o dispositivos médicos.

65 Las paredes del paquete de la presente invención pueden ser construcciones de una sola capa o multicapa. En algunas realizaciones que usan paredes multicapa, las capas externa e interna pueden ser capas estructurales con una o más capas protectoras que contienen el material captador de oxígeno colocado entre ellas. En algunas

realizaciones, las capas externa e interna comprenden poliolefina o un poliéster. En ciertas realizaciones, se prefiere un diseño de capa única. Tal capa puede tener ventajas en la simplicidad de fabricación y costo.

5 Como se usa aquí, "concentrado" se refiere a una mezcla de polímero base, componente orgánico oxidable y metal de transición que se diluirá, típicamente con al menos polímero base adicional, antes de formar un artículo. Como tal, las concentraciones de componente orgánico oxidable y metal de transición son más altas que en el artículo formado.

10 Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las realizaciones preferidas de la invención con respecto a la síntesis de las moléculas y el uso de las moléculas para captar oxígeno así como productos que contienen tales captadores.

**Ejemplos**

15 Ejemplo 1: Las composiciones detalladas a continuación se prepararon, se moldearon por inyección en preformas multicapa y se moldearon por estiramiento y soplado en contenedores de 3 capas A/B/A, donde las capas A son las capas estructurales de PET y la capa B es la capa responsable de la captación de oxígeno, aunque también comprende PET, un polímero estructural. La Tabla 1 proporciona los detalles de las composiciones de botella, que incluye los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

20 Típicamente, las composiciones de la invención se usaron como la capa de barrera en una preforma de botella moldeada por coinyección de 3 capas. Las preformas de 3 capas se elaboraron mediante un proceso de moldeo por coinyección secuencial que consistía en 2 alimentaciones de extrusión separadas. En el extrusor de alimentación de PET (extrusor "A" calentado a 260-270°C), se usó una resina de PET pura (sin aditivos de barrera), presecada a un bajo contenido de humedad <10 ppm. En el extrusor de alimentación de resina de barrera (extrusor "B" calentada a 240-260°C), las pellas de resina de PET batidas previamente con diversos niveles de dibenziladipamida (DBA) y polvos de neodecanoato de cobalto añadidos como aditivos de barrera, se alimentaron al extrusor. Las dos alimentaciones de masas fundidas de los extrusores A & B se moldearon por coinyección secuencialmente, utilizando una máquina de moldeo por coinyección Battenfeld A800/200H/125HC hasta una preforma de botella de salsa de tomate de acabado de 33 mm de una sola cavidad de 30 g, para formar una preforma de 3 capas con la capa intermedia del material de mezcla de PET de barrera que comprende aprox. 40% del peso total de la preforma. El tiempo de ciclo para el moldeo fue de 30 segundos.

35 En un 2<sup>do</sup> paso, las preformas de 3 capas anteriores se recalientan-estiran-moldean por soplado en botellas de 3 capas. Las botellas se estiraron típicamente en una máquina Sidel SBO-1 que funcionaba a aprox. 800 botellas por hora. En el proceso, las preformas se calentaron típicamente a una temperatura superficial de aprox. 100°C y luego soplado en un molde mantenido a 12°C con una presión de golpe de 33 bar. Las botellas de 3 capas así obtenidas eran bastante claras. Estas botellas se probaron para detectar el rendimiento de captación de oxígeno usando el protocolo de prueba de Orbisphere como se describe en la siguiente sección.

40 Tabla 1: Composiciones PET de captación de oxígeno en botellas de 3 capas, A/B/A

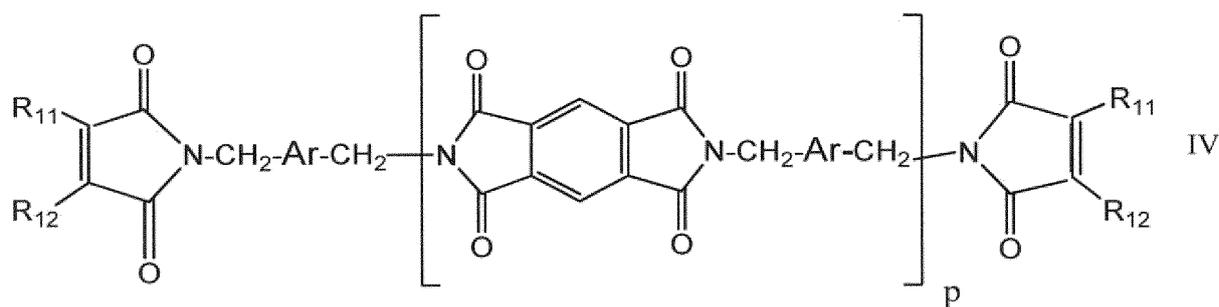
Ejemplo No.	Capa de PET "A"	Capa "B"
1	PET-1	PET-1 + 3% DBA + 0.1% CoNeo
2	PET-1	PET-1 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo + 0.125% Red MB
3	PET-1	PET-1 + 3% DBA + 0.1% CoNeo
4	PET-1	PET-1 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo
5	PET-1	PET-1 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo + 0.125% Red MB
6	PET-1	PET-2 + 3% DBA + 0.1% CoNeo
7	PET-1	PET-2 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo

## ES 2 690 738 T3

Ejemplo No.	Capa de PET "A"	Capa "B"
8	PET-1	PET-2 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo + 0.125% Red 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
<p>PET-1: Laser DAK + L44B (ahora rediseñado como L40B) desde DAK America, Inc., con un bajo nivel de fósforo (V) de 10 ppm;</p> <p>PET-2: Laser DAK + L44A (ahora rediseñado como L40A), desde DAK America, Inc., con un bajo nivel de fósforo (V) de 10 ppm;</p> <p>PET-3: Heatwave CF 746A, de Eastman Chemical Co., con un alto nivel de fósforo de 40 ppm; PET-4: Parastar 9000, de Eastman Chemical Co., con un nivel de fósforo (V) de &gt;40 ppm;</p> <p>DBA: N,N'-Dibenciladipamida de Wilshire Technology Inc., Princeton, New Jersey; CoNeo: neodecanoato de cobalto(Shepherd Chemical Co.); y</p> <p>Rojo MB: Concentrado de colorante rojo de Colormatrix Inc.</p>		

- 5      Ensayo de captación de oxígeno en botella (Pruebas de Orbisphere): Se evaluaron las botellas de la Tabla 1 para determinar la captación de oxígeno usando un equipo de prueba de orbisfera estándar (Orbisphere, Ginebra, Suiza). Típicamente, cada botella se carga en un relleno superior de banco de orbisfera y después de un enjuague inicial con nitrógeno, se llena con agua desoxigenada (contenido de O<sub>2</sub> <100ppb) y se sella con sello de aluminio. Después de que se hayan llenado y sellado varias botellas de cada composición, se almacenan bajo condiciones ambientales durante un período de prueba de vida útil requerido, mientras que el contenido de oxígeno o la entrada en las botellas se controla retirando periódicamente al menos 3 botellas a la vez para medir el contenido
- 10      de oxígeno utilizando el dispositivo de muestra modelo 29972 de orbisfera conectado al analizador Orbisphere modelo 3600. Para cada medición, se perfora el sello de la botella y se expulsa el líquido de la botella con 20 psi de nitrógeno y a través del analizador de sensor de orbisfera. Después de que se ha eliminado el 30-50% de líquido, la medida es estable y se registra la lectura del contenido de oxígeno. Se toma un promedio de 3 a 5 lecturas para cada una de las mediciones periódicas.
- 15      Los datos de orbisfera mostrados en las FIGS. 1 y 2, indican claramente que la captación de oxígeno se produce inicialmente -sin ningún envejecimiento- para las botellas que incluyen DBA, neodecanoato de cobalto y PET de bajo contenido de 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 en el contenido de oxígeno durante al menos tres meses debido a que tales composiciones aún no han comenzado a captar oxígeno.
- 20





en la que,

- 5 Ar es una parte de o-, m- o p-fenileno, una parte de fenileno sustituido, o una parte de naftaleno;
- R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo, alquenilo y arilo;
- X es O o -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>;
- 10 n = 0, 1, o 2; y
- p = 0, 1, o 2; y
- 15 c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde dicho metal está presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm, en el que el polímero base de poliéster comprende menos que o igual a 10 ppm de fósforo total.
- 20 2. La composición de la reivindicación 1 en la que al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico es el compuesto of formula (I), que es dibencil adipamida
- 3 3. La composición de la reivindicación 1 en la que al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico es el compuesto of Formula III, que es m-xilileno-bis (tetrahidroftalimida).
- 25 4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un metal de transición es cobalto
5. La composición de la reivindicación 1 en la que el polímero base de poliéster es tereftalato de polietileno
- 30 6. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 1 a 10 porcentaje en peso con base en el peso de la composición.
7. La composición de la reivindicación 6 en la que el compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 1 a 5 porcentaje en peso con base en el peso de la composición.
- 35 8. La composición de la reivindicación 7 en la que el compuesto esta presente en una cantidad de 1 to 3 porcentaje en peso con base en el peso de la composición.
9. La composición de la reivindicación 1 en la que la concentración de metal de transición es 30 to 150 ppm.
- 40 10. La composición de la reivindicación 1 en la que al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico se selecciona del grupo que consiste en: m-xilileno-bis-(tetrahidroftalimida), m-xilileno-bis-(metiltetrahidroftalimida), mxilileno bis- (octenil succinimida), m-xilileno-bis-citraconimida, m-xilileno-bis(metilnadimida) y m-xilileno-bis(nadimida).

Rendimiento de captación de oxígeno de botellas de PET de 3 capas (A/B/A) de los ejemplos inventivos 1&2 vs ejemplos comparativos 1&2 (Datos de Orbisphere, 23°C)

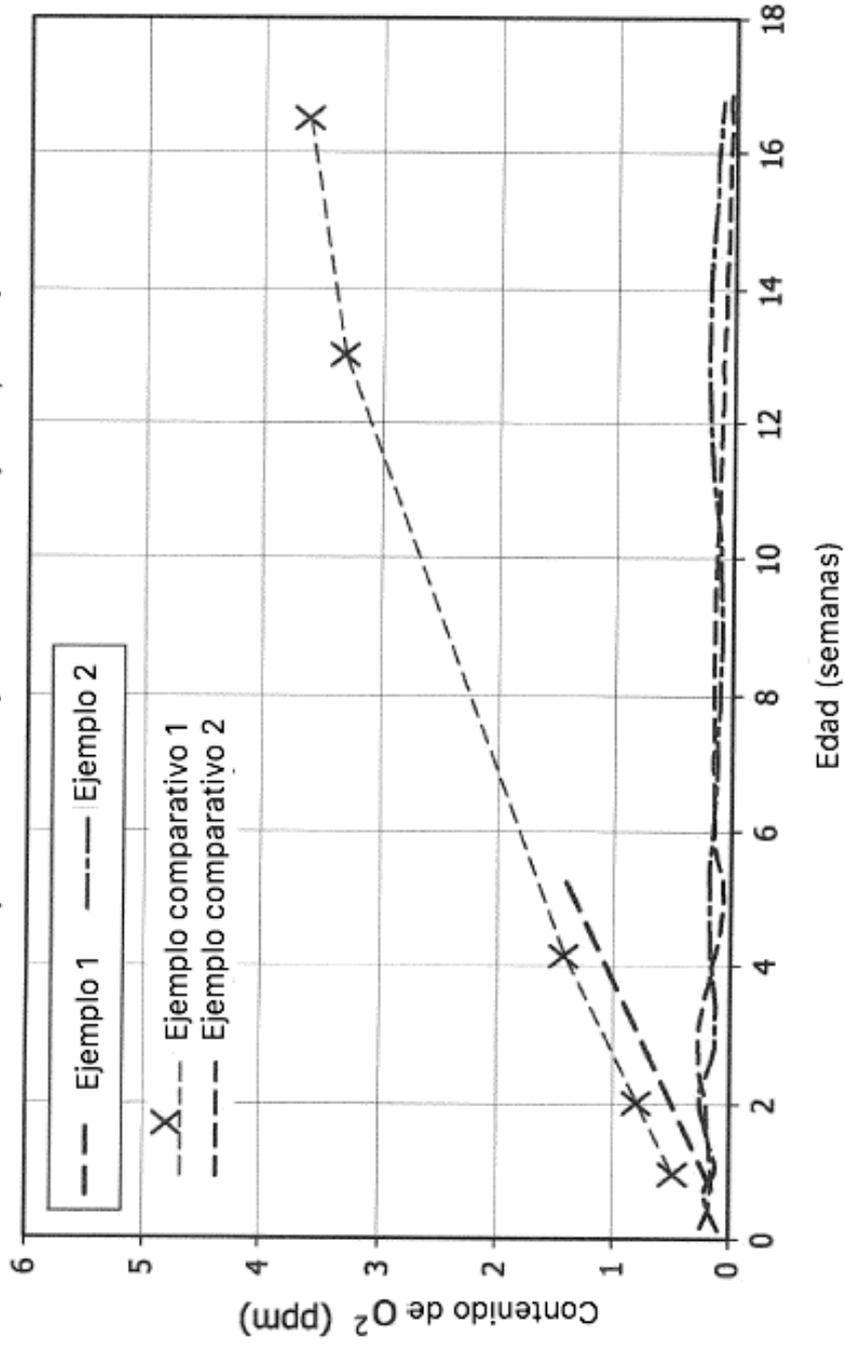


FIG. 1

Rendimiento de captación de oxígeno de botellas de PET de 3 capas (A/B/A) de los ejemplos inventivo 3 a 8 vs ejemplos comparativos 1&2 (Datos de Orbisphere, 23°C)

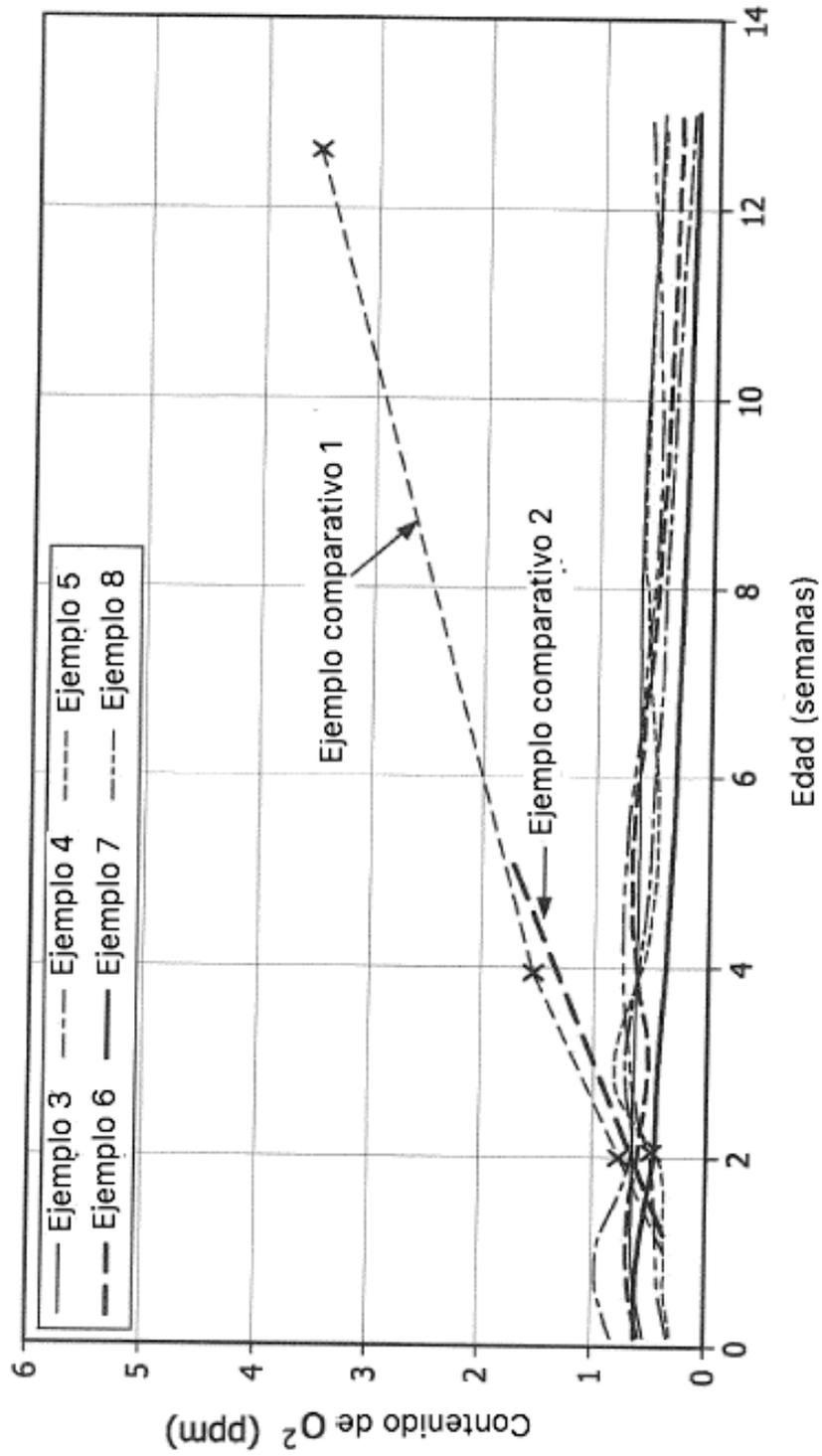


FIG. 2