

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 276**

51 Int. Cl.:

<b>B65D 81/26</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/24</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/09</b>	(2006.01)
<b>C08L 67/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 71/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2016 PCT/US2016/015346**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16123330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2016 E 16708773 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3250640**

54 Título: **Recipientes plásticos de eliminación duradera de oxígeno**

30 Prioridad:

**30.01.2015 US 201562110004 P**

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

**30.07.2019**

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 2 721 276 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

Recipientes plásticos de eliminación duradera de oxígeno

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a recipientes de plástico que comprenden polímeros y compuestos capaces de reaccionar con el oxígeno que sale e ingresa a través de las paredes del recipiente de plástico. Más específicamente, los recipientes de plástico de la presente invención están hechos de composiciones que imparten tenacidad y durabilidad según se mide por viscosidad intrínseca (IV).

Es conocida la técnica que incluye un eliminador de oxígeno en la estructura de embalaje para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Se cree que estos eliminadores reaccionan con el oxígeno que está atrapado en el envase o que impregna el exterior del envase, lo que extiende la vida útil de los contenidos del envase. Estos envases incluyen películas, botellas y recipientes. Los alimentos, las bebidas (como la cerveza y los zumos de frutas), los cosméticos y los medicamentos son particularmente sensibles a la exposición al oxígeno y requieren altas propiedades de barrera al oxígeno para preservar la frescura del contenido del envase y evitar cambios en el sabor, la textura y el color.

Los eliminadores de oxígeno que se han descrito como útiles incluyen polímeros capaces de experimentar oxidación catalizada por metal, tal como adipato de m-xilileno diamina o polibutadieno, metales oxidables tales como hierro o antraquinonas reducidas. Los absorbentes de oxígeno que se han mezclado en tereftalato de polietileno (PET) incluyen adipato de m-xililendiamina con un catalizador de cobalto, así como polibutadienos modificados incorporados a través de una extrusora reactiva. Estos materiales, sin embargo, cuando se mezclan en PET son confusos.

La patente de Estados Unidos N° 6,455,620 de Cyr et al. ("Cyr") describe mezclas de PET y una composición eliminadora de oxígeno que comprende una poli (alquilenglicol) y un catalizador de metal de transición. Aunque son efectivos para eliminar el oxígeno, los recipientes fabricados de acuerdo con Cyr presentan importantes inconvenientes. Por ejemplo, la pérdida IV se exhibe en el PET debido a la degradación MW, lo que conduce a problemas con la extrusión en fusión de las preformas y el moldeo por soplado de los contenedores. Se cree que los grupos terminales -OH del poli (alquilenglicol), tales como, por ejemplo, el poli (tetrametilén éter) glicol, reaccionan con el PET causando la escisión de la cadena y la pérdida IV. Además, los contenedores con menor PET IV no son duraderos y resistentes para algunas aplicaciones o ser adecuadamente resistentes al impacto cuando se caen. El documento US 2002/0183448 A1 discute un envase de monocapa para productos sensibles al oxígeno que comprende una composición de eliminación de oxígeno, siendo el envase de monocapa apropiado para el contacto directo con los productos sensibles al oxígeno, en donde la composición de eliminación de oxígeno comprende un copolímero modificado y un catalizador de metal de transición. El copolímero modificado contiene segmentos de restos de depuración de oxígeno, por ejemplo, en forma de oligómeros de óxido de polipropileno, en una cantidad de 0.05-20% en peso.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de composiciones de eliminación de oxígeno eficaces que comprendan mezclas de PET y poli (alquilenglicol) que sean adecuadas para procesar en la fase de fusión sin pérdida IV y, cuando se moldea por soplado en un recipiente, se obtiene un rendimiento físico aceptable y propiedades de eliminación de oxígeno

Breve resumen de la invención.

En un aspecto, la presente invención satisface esta necesidad al proporcionar una pared para un envase que comprende al menos una capa, la capa que comprende una composición, comprendiendo la composición: un polímero base de poliéster; al menos un poliéter poliol en una concentración de 0.3 a 0.7% en peso; al menos un agente extensor de cadena; y al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo.

Breve descripción de los dibujos

55 La figura 1 es un gráfico que ilustra los datos de ingreso de oxígeno de las muestras del ejemplo 1 (referencia);

La figura 2 es una gráfica que ilustra los datos de ingreso de oxígeno de las muestras del ejemplo 2 (referencia);

60 La figura 3 es una gráfica que ilustra los datos de ingreso de oxígeno de las muestras del ejemplo 3 (referencia);

La figura 4 es una gráfica que ilustra los datos de ingreso de oxígeno de las muestras de los ejemplos 4 y 5 (referencia);

65 La figura 5 es una gráfica que ilustra datos de viscosidad intrínseca de las muestras del ejemplo de control 4 y los ejemplos 6-8; y

La figura 6 es un gráfico que ilustra los datos de viscosidad intrínseca de las muestras del ejemplo de control 6 y los ejemplos 9-11.

5 Descripción detallada del invento

La presente invención proporciona una pared para un envase que comprende al menos una capa, la capa que comprende una composición, la composición que comprende: un polímero base de poliéster; al menos un poliéter poliol en una concentración de 0.3 a 0.7% en peso; al menos un agente extensor de cadena; y al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo. Los envases de plástico que comprenden composiciones de la presente invención eliminan activamente el oxígeno de todo lo que esté en contacto con el envase.

Los polímeros que comprenden los sistemas de captación de oxígeno de la presente invención se pueden usar como capas en recipientes rígidos, películas flexibles y en artículos termoformados, espumados, conformados o extruidos y similares para envasar productos sensibles al oxígeno o para uso en entornos sensibles al oxígeno. Los artículos que contienen la composición limitan la exposición al oxígeno al actuar como una barrera activa para el oxígeno y/o un medio para eliminar el oxígeno del interior del artículo.

Los artículos adecuados incluyen, pero no se limitan a, películas, láminas, tubos, perfiles, tuberías, fibra, preformas de envases, artículos moldeados por soplado tales como envases rígidos, artículos termoformados y bolsas flexibles y combinaciones de estos. Los artículos rígidos o semirrígidos típicos pueden formarse a partir de cajas de plástico, papel o cartón o botellas tales como envases de zumo, envases de refrescos, envases de cerveza, envases de sopas, envases de leche, bandejas o tazas termoformadas. Además, las paredes de tales artículos a menudo comprenden múltiples capas de materiales. Esta invención se puede utilizar en una, algunas o todas esas capas.

25 Polímero base de poliéster

Las composiciones de la presente invención comprenden al menos un polímero base que comprende un poliéster. Como se usa en este documento, 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.

En realizaciones preferidas, los polímeros base de poliéster son termoplásticos y pueden incluir una composición en la polimerización en fase fundida, como un sedimento amorfo, como un polímero en estado sólido, como una partícula semicristalina, como una composición de materia en una zona de procesamiento de fusión, como una preforma de botella, o en forma de una botella moldeada por soplado estirado u otros artículos. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es tereftalato de polietileno (PET).

Ejemplos de polímeros base de poliéster adecuados incluyen homopolímeros de tereftalato de polietileno y copolímeros modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulada de menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, o 8% en moles o menos, o uno o más modificadores de compuestos de hidroxilo en una cantidad de menos del 60% en moles, o menos del 50% en moles, o menos del 40% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos (colectivamente referidos por brevedad como "PET") y homopolímeros de polietileno naftalato y copolímeros modificados con una cantidad acumulada de menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, o 8% en moles o menos, de uno o más modificadores de ácido policarboxílico o modificados menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 40% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos de uno o más modificadores de compuestos de hidroxilo (denominados colectivamente aquí como "PEN"), y mezclas de PET y PEN. Un compuesto de ácido policarboxílico modificador o compuesto 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 el PET.

También es adecuado para su uso como el polímero base de poliéster de la presente invención el polietileno-furanoato (PEF), que es un análogo derivado del polietileno-tereftalato (PET). El PEF está disponible comercialmente en Avantium (Ámsterdam, Países Bajos).

Adecuada para uso como el componente de polímero base de la presente invención es cualquier resina PET disponible comercialmente (homopolímeros y grados de copolímero) que sea adecuada para la fabricación de botellas de PET mediante un proceso de moldeo por soplado con inyección convencional. Preferiblemente, las resinas de PET adecuadas para la producción de botellas tienen un intervalo IV de 0.72 a 0.84 dL/g.

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 otras realizaciones más, o al menos 94% en moles, basado en los moles de todas las unidades de repetición en los polímeros de poliéster.

Además de un componente diácido del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de estos, el (los) componente(s) de ácido policarboxílico del presente poliéster. Puede 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 de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) ácido(s) son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido azelaico, el ácido sebácico y similares, siendo los más preferibles el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y el 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 los ácidos policarboxílicos trifuncionales y de orden superior modifiquen el poliéster.

El componente hidroxilo está hecho de compuestos que contienen 2 o más grupos hidroxilo capaces de reaccionar con un grupo ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, los compuestos hidroxilo preferidos contienen 2 ó 3 grupos hidroxilo. Ciertas realizaciones preferidas, tienen 2 grupos hidroxilo. Estos compuestos hidroxílicos incluyen dioles de alcano C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etilenglicol, propano diol y butano diol, entre los cuales el etilenglicol es el más preferido para aplicaciones en recipientes. Además de estos dioles, otros componentes modificadores del compuesto hidroxilo 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. Ejemplos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (que se consideran dioles modificadores si los residuos de etilenglicol están presentes en el polímero en una cantidad de al menos 85% en moles sobre la base de los moles de todos los residuos de compuestos hidroxilo); pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); neopentilglicol; 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxi-etoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxi-etoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Típicamente, los poliésteres tales como el poli (tereftalato de etileno) se fabrican haciendo reaccionar un glicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su éster dimetilico 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 dietilenglicol. La cantidad de polímero de poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada varía desde 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, basado 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 como el policarbonato. En algunas composiciones preferidas, el poliéster comprende una mayoría de la composición de las invenciones, y en algunas realizaciones, el poliéster está presente en una cantidad de al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, basado en el peso de la composición (excluyendo rellenos, compuestos o partículas inorgánicos, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros sirven como modificadores de impacto o que forman una fase discontinua, como la que se puede encontrar en las bandejas de alimentos para almacenamiento en frío).

Las composiciones de poliéster pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para efectuar la esterificación y la policondensación. Los procesos de fabricación en fase fundida de poliéster incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de policondensación en el prepolímero y zonas de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster usualmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada uno puede ser opcionalmente sólido indicado de acuerdo con métodos conocidos.

En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones de poliéster del polímero base comprenden menos de 40 ppm de fósforo, preferiblemente menos de 30 ppm de fósforo, más preferiblemente menos de 20 ppm de fósforo, aún más preferiblemente menos de 10 ppm de fósforo, y lo más preferiblemente, el polímero base de poliéster está sustancialmente libre de fósforo. En el presente documento, el término "sustancialmente libre de fósforo" significa de 0 a 1 ppm de fósforo total. Las resinas PET típicas de grado de botella comprenden más de 40 ppm de fósforo en forma de ácido fosfórico o fosfónico, que se utilizan típicamente como aditivo estabilizador durante el proceso de formación de la resina. Sin pretender vincularse a ninguna teoría particular, se cree que el fósforo interfiere con el cobalto (u otro metal de transición) y obstaculiza significativamente la eficiencia del cobalto (u otro metal de transición) actúa como un catalizador de oxidación y el resultado es un período de inducción de uno a tres meses antes de que se pueda detectar el secuestro de oxígeno en una botella moldeada por soplado. Los recipientes de poliéster que comprenden un polímero base de poliéster de menos de 40 ppm de fósforo mezclado con un componente orgánico oxidable tal como, por ejemplo, los descritos a continuación, exhiben

sorprendentemente excelentes propiedades de eliminación de oxígeno sin un período de inducción como se esperaba en la técnica. Las resinas PET adecuadas "bajas en fósforo" están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, DAK Laser+ L44A y L44B, que están disponibles en DAK Americas LLC, Chadds Ford, PA 19317, Estados Unidos. Un experto en la técnica sabría cómo fabricar resinas de poliéster que están sustancialmente libres de fósforo.

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

#### 10 Componente Polimérico Oxidable

Las composiciones de la presente invención también comprenden una composición de eliminación de oxígeno que comprende al menos un poliéter poliol de la siguiente Fórmula I.



En donde  $\text{R}_1$  es un grupo alquileo bivalente sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono y X es H o un grupo de enlace monovalente, bivalente, grupo de enlace trivalente o tetravalente que tiene 1-10 átomos de carbono,  $n = 2$  a 100, y  $m = 1, 2, 3$  o 4. Preferiblemente,  $m = 2$  o 3, y lo más preferiblemente  $m = 2$  (es decir, un poliéter diol). Preferiblemente,  $n = 4$  a 50, y lo más preferiblemente de 8 a 30. Los ejemplos de polioles de poliéter preferidos incluyen los polialquilenglicoles comerciales, a saber, los polietilenglicoles, los polipropilenglicoles, los polibutilenglicoles y los glicoles de politetrametileno éter de peso molecular que oscilan entre 200 y 4000. Entre estos, se prefieren los politetrametileno éter glicoles (PTMEG). El MW del PTMEG es preferiblemente de 250 a 4000, más preferiblemente de 400 a 3000 y más preferiblemente de 650 a 2000.

En la fórmula anterior, la unidad estructural clave  $-(\text{R}_1\text{O})_n-$  representa una unidad de poliéter oxidable en el poliéter poliol oligomérico.

La cantidad de poli(alquilenglicol) puede variar, siempre que se proporcione el efecto de eliminación deseado y la composición final se pueda formar en el artículo deseado. Las cantidades para la eliminación incluyen al menos 0.3% en peso a 0.7% en peso de poli(alquilenglicol).

Para los polioles, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) se puede determinar por métodos conocidos por los expertos en la técnica. En un método, el peso equivalente se obtiene primero mediante la medición del grupo final, tal como mediante un método IR o titulación.  $M_n = \text{funcionalidad eq.peso} \times (\text{por ejemplo, } 2x \text{ eq.peso para un oligómero o polímero difuncional})$ . En otro ejemplo, como en el caso de los poliéter polioles, el contenido del grupo terminal hidroxilo, que comúnmente se denomina 'índice de hidroxilo (OH)', se mide titulando una masa conocida del poliol contra hidróxido de potasio (KOH).

#### 40 Metal de transición

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

El metal de transición se puede seleccionar de la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla periódica. El metal puede ser Rh, Ru o uno de los elementos en la serie de Sc a Zn (es decir, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). En algunas realizaciones, 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 utiliza 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 añadir zinc a la composición. Los compuestos de zinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

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 etilenglicilatos; o como sus óxidos, boratos, carbonatos, cloruros, dióxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos o silicatos entre otros.

En algunas realizaciones, los niveles de al menos 10 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm de metal pueden alcanzar niveles adecuados de captación de oxígeno. La cantidad exacta de metal de transición utilizada en una aplicación se puede determinar mediante ensayos que están dentro del nivel de habilidad de un experto en la técnica. En algunas realizaciones que involucran aplicaciones de pared (a diferencia de las aplicaciones de lotes maestros 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 una pared para un envase que comprende al menos una capa como se define en la reivindicación 1, se prefiere particularmente que al menos un metal de transición tenga

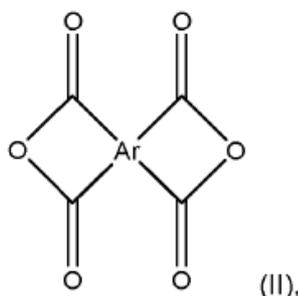
una concentración de 10 a 400 ppm. En las composiciones de lotes maestros, el nivel de metal de transición puede variar de 1000 a 10,000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el intervalo es de 2000 a 5000 ppm.

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

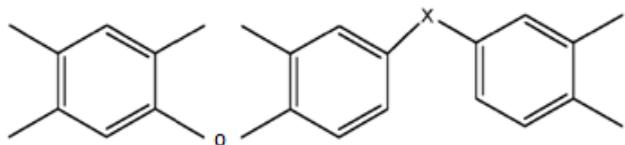
Agente Extensor de Cadena

20 Las composiciones de la presente invención también comprenden al menos un agente extensor de cadena. El agente extensor de cadena funciona para controlar la IV del PET al prevenir la degradación de la cadena del PET en el estado fundido (por ejemplo, moldeo por inyección) en presencia del componente de poliéster tal como, por ejemplo, PTMEG. El agente extensor de cadena de la presente invención puede ser, por ejemplo, un bisanhídrido o un bisepóxido, que son capaces de prolongar la cadena de PET en fase de fusión por reacción con los grupos terminales hidroxilo del PET.

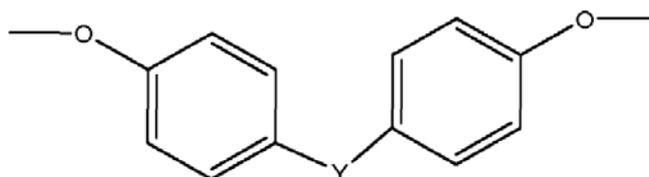
25 En algunas realizaciones, por ejemplo, el agente extensor de cadena es un bisanhídrido que tiene la estructura química de la Fórmula II:



30 en donde Ar es



35 y X es -O-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, o Z, en donde Z está representado por la estructura,



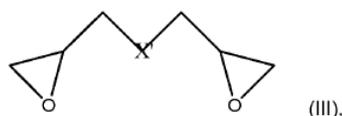
en donde Y es -O-, -CH<sub>2</sub>-, -CO-, o -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-.

40 Los ejemplos de bis anhídridos adecuados para uso como agentes extensores de cadena de acuerdo con la presente invención incluyen dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido de ácido benzofenonetetracarboxílico, dianhídrido difenil sulfona tetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil) éter, dianhídrido de bis(3,4-

dicarboxifenil) tioéter, dianhídrido de bisfenol-A biséter, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil) sulfona, dianhídrido del ácido 1,2,5,6-naftalenotetracarboxílico, ácido 2,2', 3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de biséter hidroquinona, dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico, dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil) propano, dianhídrido del ácido 3,3', 4,4'-bifeniltetracarboxílico y dianhídrido 4,4'-oxidofáltico (ODPA).

Los bisanhídridos preferidos incluyen el dianhídrido piromelítico (PMDA), el dianhídrido bisfenol A biséter, el dianhídrido biséter hidroquinona y el dianhídrido 4,4'-oxidofáltico (ODPA). Más preferiblemente, el bisanhídrido es dianhídrido piromelítico (PMDA)

En otras realizaciones, por ejemplo, el agente extensor de cadena es un bisepóxido que tiene la estructura química de Fórmula III:



en donde X' es un grupo de enlace orgánico bifuncional tal como -O-Ar'-O-, -N (Y') -, -N (Z') N-, donde Ar' es un grupo aromático, Y' es una amida, y Z' es un grupo de enlace imida.

Las estructuras de bisepóxido adecuadas para uso como agentes extensores de cadena de acuerdo con la presente invención incluyen bisfenol-A-diglicidiléter, bis (3,4-epoxiciclohexilmetil) adipato, N,N-diglicidil benzamida (y especies relacionadas) N,N-diglicidil nailina y estructuras relacionadas, N,N diglicidilhidantoína, ácido barbitúrico, ácido isocianúrico o especies de uracilo, N,N-diglicidil di-imidas, N,N-diglicidil imidazolonas y epoxi novolac.

Preferiblemente, el agente extensor de cadena empleado tiene una adecuada estabilidad a alta temperatura para no degradarse a las temperaturas de procesamiento del polímero. Para PET, esto es típicamente entre 260°C y 300°C.

Las cantidades preferidas del agente extensor de cadena incluyen de 0.05% en peso a 5.0% en peso y más preferiblemente al menos 0.075% en peso a 0.3% en peso, y lo más preferiblemente al menos 0.1% en peso a 0.2% en peso con respecto al peso de PET.

Para lograr un envase de PET moldeado por soplado que cumpla con los criterios de rendimiento en tenacidad y durabilidad, se prefiere que la IV resultante del PET en un recipiente producido con la composición de la presente invención sea de 0.70 dL/g a 0.85 dL/g, más preferiblemente de 0.72 dL/g a 0.83 dL/g, y lo más preferiblemente de 0,74 dl/g a 0.80 dL/g. Como se indicó anteriormente, las resinas PET adecuadas para la producción de botellas suelen tener un rango IV de 0.72 a 0.84 dL/g. Por lo tanto, la cantidad de agente extensor de cadena se puede variar de acuerdo con las condiciones del proceso para lograr una IV dirigida del recipiente moldeado por soplado final de 0.69 dL/g a 0.80 dL/g, y dependiendo de la IV inicial del polímero base. Normalmente, la IV de un recipiente moldeado por soplado se mide de acuerdo con la norma ASTM D1243.

Las cantidades de los componentes utilizados en las composiciones de eliminación de oxígeno de la presente invención pueden afectar el uso y la eficacia. Por lo tanto, las cantidades de polímero base, catalizador de metal de transición, extensor de cadena y componente oxidable de poliéter poliol pueden variar según el artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, la función principal del componente de poliéter poliol detallado anteriormente es reaccionar irreversiblemente con el oxígeno durante el proceso de eliminación, mientras que la función principal del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. Por lo tanto, en gran medida, la cantidad del componente de poliéter poliol presente afecta 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 la velocidad a la que se consume el oxígeno, así como el período de inducción.

La composición de eliminador de oxígeno de la presente invención se puede incorporar en artículos de envasado que tienen diversas formas. Los artículos adecuados incluyen, pero no se limitan a, láminas flexibles, bolsas flexibles, bolsas, recipientes semirrígidos y rígidos tales como botellas (por ejemplo, botellas de PET) o latas de metal, o combinaciones de estas.

Las películas y bolsas flexibles típicas incluyen las usadas para envasar diversos artículos alimenticios y pueden estar formadas por una o una multiplicidad de capas para formar la película general o el material de embalaje en forma de bolsa. La composición de eliminador de oxígeno de la presente invención se puede usar en una, algunas o todas las capas de dicho material de envasado.

Los artículos rígidos o semirrígidos típicos incluyen recipientes de plástico, papel o cartón, como los utilizados para zumos, refrescos, así como bandejas o vasos termoformados que normalmente tienen un espesor en el rango de 100 a 1000 micrómetros. Las paredes de tales artículos pueden comprender capas únicas o múltiples de materiales.

Los artículos también pueden tomar la forma de una botella o una lata de metal, o una corona, tapa, forro de corona o tapa, plastisol o junta. La composición de eliminador de oxígeno de la presente invención se puede usar como una capa o porción integral de, o como un revestimiento o revestimiento externo o interno del artículo de embalaje semirrígido o rígido formado. Como revestimiento, la composición de eliminador de oxígeno puede extruirse 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, puede adherirse por calor y/o presión, por adhesivo, o por cualquier otro método adecuado a una superficie exterior del artículo después de que el artículo haya sido producido.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención, es decir, un polímero base, un metal de transición en un estado de oxígeno positivo, un agente extensor de cadena, al menos un componente de poliéter polioliol como se describe anteriormente, y al menos un compuesto activador como se describe anteriormente puede emplearse para formar una botella de monocapa. En otra realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención puede formar una capa de una botella de múltiples capas en donde la capa que comprende la composición de la presente invención puede comprender de al menos 1% y típicamente 2 a 6% del recipiente.

Además de los artículos aplicables para envasar alimentos y bebidas, los artículos para envasar 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 corrosivos y dispositivos electrónicos.

La composición también puede incluir otros componentes tales como pigmentos, cargas, auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desecho, estabilizadores, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, agentes nucleantes 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 rendimiento de las composiciones. Normalmente, la cantidad total de dichos componentes será inferior al 10% en peso con respecto a la composición total. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es inferior al 5% en peso con respecto a la composición total.

Un aditivo común usado en la fabricación de composiciones de polímeros de poliéster usadas para hacer botellas moldeadas por soplado por estirado es un aditivo de recalentamiento porque las preformas hechas a partir de la composición deben recalentarse antes de ingresar al molde para soplar por estirado en una botella. Se puede usar cualquiera de los aditivos de recalentamiento convencionales, tales aditivos incluyen varias formas de partículas negras, por ejemplo, negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbono vítreo y carburo de silicio; las partículas grises, como el antimonio, y otros aditivos de recalentamiento, como las sílices, el óxido de hierro rojo, y así sucesivamente.

En muchas aplicaciones, no solo los contenidos del envase son sensibles a la entrada de oxígeno, sino que también pueden verse afectados por la luz UV. Los zumos de frutas y los productos farmacéuticos son dos ejemplos de dichos contenidos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, es deseable incorporar en la composición de poliéster cualquiera de los compuestos absorbentes de UV conocidos en cantidades eficaces para proteger los contenidos envasados.

Las composiciones instantáneas se pueden preparar mezclando un polímero base (PET, por ejemplo) con el agente extensor de cadena, y el componente de poliéter polioliol y el metal de transición. Tales composiciones pueden prepararse por 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, el agente extensor de cadena, el componente de poliéter polioliol y el metal de transición se mezclan girando en una tolva. Se pueden agregar otros ingredientes opcionales durante este proceso de mezcla o agregarlos a la mezcla después de la mezcla mencionada anteriormente o a un componente individual antes de la etapa de mezcla mencionada anteriormente.

La composición instantánea también se puede hacer añadiendo cada ingrediente por separado y mezclando los ingredientes antes de fundir el procesamiento de la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones, la mezcla puede ser justo antes de la zona de proceso de fusión. En otras realizaciones, uno o más ingredientes se pueden premezclar en un paso separado antes de juntar todos los ingredientes.

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

La pared puede ser rígida, una hoja flexible o una película adherida. Puede ser homogénea o laminada o recubierta con otros polímeros. Si está laminada o recubierta, entonces la propiedad de eliminación puede residir en una capa de la pared cuya permeabilidad es relativamente alta en ausencia de eliminación y que por sí sola no funcionaría muy satisfactoriamente, pero que se desempeña satisfactoriamente en combinación con una o más capas que

5 tienen una permeabilidad relativamente baja, pero propiedades despreciables o insuficientes de captación de oxígeno. Se podría usar una sola capa de este tipo en el exterior del envase, ya que este es el lado del cual proviene principalmente el oxígeno cuando el envase se llena y se sella. Sin embargo, una capa de este tipo a cada lado de la capa de eliminación reduciría el consumo de la capacidad de eliminación antes del llenado y el sellado.

10 Cuando las composiciones instantáneas 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 cuartos de eso en ausencia de propiedades de captación de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es más de la mitad, una décima parte en ciertas realizaciones, una vigésima quinta parte en otras realizaciones, y no

15 más de una centésima en otras realizaciones más que 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 rango de 0.5, o 1.0, a 10, o 6.0, cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día). El experto en la técnica puede realizar la medición de la permeación de oxígeno empleando instrumentos de permeación de oxígeno (OTR) como, por ejemplo, los instrumentos OX-TRAN® disponibles en MOCON, Inc. (Minneapolis, MN).

20

En otro aspecto, la composición instantánea se puede usar como un lote maestro para mezclar con un polímero o un componente que contiene polímero. En tales composiciones, la concentración del componente de poliéter poliol y el metal de transición será mayor para permitir que el producto mezclado final tenga cantidades adecuadas de estos

25 componentes. El lote maestro también puede contener una cantidad del polímero con el cual se mezclará el lote maestro. En otras realizaciones, el lote maestro puede contener un polímero que sea compatible con el polímero con el que se mezcla el lote maestro.

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

30

El período de tiempo durante el cual se mantiene la permeabilidad se puede prolongar almacenando los artículos en recipientes sellados o bajo una atmósfera inerte como nitrógeno antes de usar con materiales sensibles al oxígeno.

35

En otro aspecto, la invención proporciona un envase, ya sea rígido, semirrígido, plegable, con tapa, o flexible o una combinación de estos, que comprende una pared formada a partir de las composiciones descritas en este documento. Dichos envases pueden formarse por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

40

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

45

La zona de procesamiento en estado fundido para hacer el artículo se puede operar en condiciones habituales efectivas para hacer los artículos deseados, tales como preformas, botellas, bandejas y otros artículos mencionados a continuación. En algunas realizaciones preferidas, las condiciones operativas adecuadas efectivas para establecer una mezcla física del polímero de poliéster, poliéter poliol, el agente extensor de la cadena y el metal de transición son temperaturas en la zona de procesamiento de fusión dentro de un rango 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 a 62.1 bares (900 psig). En algunos casos, el tiempo de residencia de la fusión en el tornillo puede variar de 1 a 4

50 minutos.

55

Los artículos específicos incluyen preformas, contenedores y películas para el envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos para el cuidado personal donde se necesita una alta barrera de oxígeno. Ejemplos de envases de bebidas son botellas para almacenar agua y bebidas gaseosas, y la invención es particularmente útil en aplicaciones de botellas que contienen zumos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida en la que el oxígeno afecte de manera perjudicial el sabor, fragancia, rendimiento (evitar la degradación de las vitaminas) o color de la bebida. Las composiciones de la presente invención también son particularmente útiles como una lámina para termoformado en envases rígidos y películas para estructuras flexibles. Los envases rígidos incluyen bandejas de comida y tapas. Los ejemplos de aplicaciones de bandejas de alimentos incluyen bandejas de alimentos de horno doble o bandejas de alimentos de almacenamiento en frío, tanto en el recipiente base como en la tapa (ya sea una tapa termoformada o una película), donde la frescura de los contenidos de los alimentos puede

60

65

decaer con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la fabricación de envases cosméticos y envases para productos farmacéuticos o dispositivos médicos.

Las paredes del envase de la presente invención pueden ser una capa única o una construcción de múltiples capas. 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 de captación 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 una sola capa. Tal capa puede tener ventajas en la simplicidad de fabricación y coste.

En esta especificación y en las reivindicaciones que siguen, 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 pretende ser limitativa y se usa de la misma manera que el término "que comprende" se usa comúnmente. El término "seleccionado independientemente de" se usa en el presente documento para indicar que los elementos citados, por ejemplo, grupos R o similares, pueden ser idénticos o diferentes.

Como se usa en este documento, los términos "un", "uno", "el" y similares se refieren tanto al singular como al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. "Una botella", por ejemplo, se refiere a una sola botella o más de una botella.

También como se usa en el presente documento, la descripción de uno o más pasos del método no excluye la presencia de pasos adicionales del método antes o después de los pasos recitados combinados. Pasos adicionales también pueden ser pasos intermedios a los descritos. Además, se entiende que las letras de los pasos o ingredientes del proceso son un medio conveniente para identificar actividades o ingredientes discretos y las letras recitadas se pueden organizar en cualquier secuencia.

Cuando se presenta un rango de números en la solicitud, se entiende que el rango incluye todos los números enteros y sus fracciones entre los límites de rango establecidos. Un rango de números incluye expresamente números menores que los puntos finales establecidos y aquellos entre el rango indicado. Un rango de 1-3, por ejemplo, incluye los números enteros uno, dos y tres, así como cualquier fracción que resida entre estos números enteros.

Como se usa en este documento, "lote maestro" se refiere a una mezcla de polímero base, componente orgánico oxidable y metal de transición que se diluirá, típicamente con al menos un polímero base adicional, antes de formar un artículo. Como tales, las concentraciones del componente de poliéter polioli y el metal de transición son mayores que en el artículo formado.

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 eliminar el oxígeno, así como los productos que contienen tales eliminadores. Los expertos en la técnica deberían apreciar que las técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por los inventores para que funcionen bien en la práctica de la invención y, por lo tanto, se puede considerar que constituyen modos preferidos para su práctica.

#### Ejemplos

Los siguientes ejemplos demuestran realizaciones de la invención con respecto a las mezclas de polímeros de PET con un polieterpoliol oligomérico y oxidable y un catalizador de carboxilato de cobalto para fabricar recipientes de PET de captación de oxígeno.

Proceso general utilizado para la fabricación de los envases de PET.

Los recipientes de PET de eliminado de oxígeno (por ejemplo, botellas) de esta invención, así como los recipientes de PET correspondientes del control y los ejemplos comparativos, se hicieron mezclando por fusión los componentes y las preformas de moldeo por inyección de las composiciones, seguido de un moldeo por soplado y recalentamiento de las preformas en un segundo paso en los contenedores con forma.

En general, para hacer recipientes de PET de monocapa, las preformas de monocapa se realizaron en una sola cavidad, 2003 Battenfeld A800/200H/125HC máquina de moldeo por inyección. Una mezcla premezclada de una resina base de PET de grado para botella (0.72 a 0.84 IV, secada hasta un bajo contenido de humedad de <10 ppm), 0.5% en peso a 0.7% en peso de poliéter diol oxidable, 0.02% en peso a 0.05% en peso de catalizador de neodecanoato de cobalto, y hasta 2% en peso (preferiblemente 0.05% en peso a 1.5% en peso, más preferiblemente 0.075% en peso a 1% en peso, y lo más preferiblemente de 0.1% en peso a 0.5% en peso) de un aditivo de extensión de cadena que comprende un agente extensor de cadena de Fórmula II o Fórmula III se introdujo en la garganta de la extrusora de moldeo por inyección calentada a 260-270°C. La mezcla fundida fue luego moldeada por inyección en un molde de preformas de una sola cavidad, tal como una botella de kétchup de 20

oz con acabado de 30 g y 33 mm, para formar la preforma de botella monocapa. El tiempo de ciclo para el moldeo fue de aproximadamente 30 segundos.

En un segundo paso, las preformas de mezcla de PET de monocapa anteriores se moldearon por soplado de estiramiento en botellas de monocapa. Las botellas se soplaron por estirado en un conjunto de máquinas Sidel SBO-1 para funcionar a una velocidad de aproximadamente 800 botellas por hora. En este proceso, las preformas de botellas de ketchup se calentaron típicamente a una temperatura superficial de 99°C antes de la operación de soplado. La temperatura del molde de soplado fue de aproximadamente 12°C. Las presiones de soplado fueron de unos 33 bares. De este modo se obtuvieron botellas de mezcla de PET monocapa transparente.

Como método alternativo, las composiciones de PET que eliminan el oxígeno de esta invención también pueden usarse en la fabricación de recipientes de múltiples capas.

#### Prueba de eliminación de oxígeno en botella (método Oxysense)

Las propiedades de captación de oxígeno de las botellas de PET de todos los siguientes ejemplos inventivos, comparativos y de control se evaluaron utilizando un instrumento Oxysense 4000B con sensores de oxígeno OxyDot (disponibles en OxySense Inc., Dallas, TX 752543, Estados Unidos), Para la medición de oxígeno. Ingreso/contenido de oxígeno con el tiempo. Los OxyDots se unieron a la parte media interna de cada botella de prueba. Luego, cada botella se cargó en un relleno de banco orbisphere y, después de un lavado inicial con nitrógeno, se llenó con agua desoxigenada (contenido de O<sub>2</sub> <100 ppb) y se tapó. Después de que se llenaron y sellaron varias botellas de cada composición, se almacenaron en condiciones ambientales durante un período de prueba de vida útil requerido mientras se mide el contenido de oxígeno o el ingreso en las botellas. Para realizar las mediciones, la pluma de fibra óptica del instrumento se alineó con el OxyDot (desde el exterior de la botella), asegurándose de que la punta de la pluma estuviera en contacto con la botella. Luego se presionó el botón de captura para obtener la concentración de oxígeno en la botella. La concentración de oxígeno se midió periódicamente con el tiempo.

Ejemplo 1 (Referencia): Este ejemplo ilustra la preparación de botellas de captación de oxígeno hechas a partir de una mezcla de PET con 0.7% en peso de un politetrametiléneter glicol (PTMEG). Una mezcla de resina PET (DAK L40A, 0.75 IV) con 0.7% en peso de PTMEG de 2000 MW (Polymeg® 2000 poliol, Lyondellbasell) y 0.035% en peso de neodecanoato de cobalto (CoNeo) fue moldeada por soplado por inyección en monocapa de botellas de ketchup de 20 oz (530 ml de volumen; grosor promedio = 0.05 cm), utilizando el proceso descrito anteriormente. Las botellas se probaron para determinar su rendimiento de eliminación de oxígeno después de llenarlas con agua desoxigenada y de sellar, seguido de una medición periódica del ingreso de oxígeno/contenido de oxígeno en las botellas utilizando el método OxySense descrito anteriormente. Los datos de ingreso de oxígeno se muestran en la Figura 1. Las botellas mostraron una excelente captación de oxígeno con un ingreso de oxígeno esencialmente cero en más de 90 semanas de prueba, mientras que una botella de PET de control mostró más de 6 ppm de ingreso de oxígeno durante este período. La medición IV de una pequeña muestra cortada de la botella mostró una IV de 0.67, en comparación con una IV de 0.73 para el control PET.

Ejemplo 2 (Referencia): Este ejemplo ilustra el rendimiento de eliminación de oxígeno de botellas de PET que contienen un nivel aún más bajo (0.5% en peso) de PTMEG. Una mezcla de resina PET (DAK L40A, 0.75 IV) con 0.5% en peso de PTMEG de 2900 MW (Terathane® 2900 poliéter glicol de Invista) y 0.035% en peso de CoNeo, se inyectó por estirado y soplado en botellas de ketchup de 20 oz (530 ml de volumen; grosor promedio = 0.05 cm), utilizando el proceso descrito anteriormente. Una composición similar a la anterior, excepto que con un 0.05% en peso de CoNeo, también se moldeó en botellas designadas como Ex 2b. Ambas botellas fueron probadas para su rendimiento de eliminación de oxígeno como se describe anteriormente. Los datos de ingreso de oxígeno se muestran en la figura 2. Se logró un excelente rendimiento de eliminación de oxígeno con un ingreso de oxígeno cercano a cero después de 30 semanas de prueba, y los niveles de oxígeno permanecieron por debajo de 2 ppm después de 100 semanas. La medición IV de muestras cortadas de ambas botellas mostró el mismo valor IV de 0.69.

Ejemplo 3 (Referencia): Este ejemplo es similar al Ejemplo 2, excepto que se utilizó un 0.5% en peso de PTMEG de 2000 MW (Polymeg® 2000, LyondellBasell) junto con un 0.05% en peso de CoNeo en la mezcla de PET. Una muestra de la botella resultante tenía un IV de 0.64.

Ejemplo 3b (Referencia): este ejemplo es similar al ejemplo 3 con 0.5% en peso de PTMEG 2000 y 0.05% en peso de CoNeo, excepto que la resina PET básica era una PET con base de catalizador de titanio de 0.84 IV (Ti818 de DAK). Una muestra de la botella resultante tenía un IV de 0.69.

Las botellas de los ejemplos 3 y 3b mostraron una excelente tasa de eliminación de oxígeno como se muestra en la figura 3.

Ejemplo 4 (Referencia): Este ejemplo es similar al Ejemplo 3, excepto que se utilizó un 0.5% en peso de PTMEG de 650 MW (Terathane® 650, Invista) junto con un 0.035% en peso de CoNeo en la mezcla. La muestra de la botella resultante tenía un IV de 0.61. Las botellas exhibieron buena claridad.

Ejemplo 5 (Referencia): este ejemplo es similar al ejemplo 4, excepto que se utilizó el 0.4% en peso de PTMEG de 650 (Terathane® 650) junto con el 0.035% en peso de CoNeo en la mezcla. Una muestra de la botella resultante tenía un IV de 0.63.

5 Las botellas de los ejemplos 4 y 5 mostraron un buen rendimiento de eliminación de oxígeno como se muestra en la figura 4.

10 Los ejemplos 6-11 y los ejemplos de control 1-6 incluyen varias combinaciones de polímeros base de poliéster, poliéter polioles, agentes extensores de cadena y metales de transición, como se resume a continuación en la tabla 1. El polímero base para cada uno de los ejemplos 6-11 y los ejemplos de control 1-6 fue Ti818 de DAK. Los ejemplos de control 1-2 no incluyen poliéter poliol, los ejemplos de control 3-4 y los ejemplos 6-8 incluyen 0.5% en peso de PTMEG de peso molecular 650 (Terathane 650 de Invista), y los ejemplos de control 5-6 y los ejemplos 9-11 incluyen un 0.5% en peso de PTMEG de peso molecular 2000 (Terathane 2000 de Invista). Los ejemplos 1-6 no incluyen agente extensor de cadena, los ejemplos 6 y 9 incluyen 0.1% en peso de benzofenona tetracarboxílico dianhídrido (BTDA) de Sigma Aldrich, los ejemplos 7 y 10 incluyen dianhídrido piromelítico (PMDA) de Sigma Aldrich, y los ejemplos 8 y 11 incluyen Reprize de ColorMatrix, una composición no divulgada de un extensor de cadena en un vehículo líquido. Los ejemplos de control 1, 3 y 5 no incluyen componentes de metales de transición, y los ejemplos de control 2 y 4 y los ejemplos 6-11 incluyen 16 ppm de un catalizador de cobalto (por ejemplo, un lote maestro de sal de cobalto en PET, como Oxyclear Master Batch 2700, de Auriga Polymers Inc.). Cada uno de los ejemplos 6-11 y los ejemplos de control 1-6 se moldearon mediante un proceso similar al de los ejemplos 1-5 descritos anteriormente.

25 La viscosidad intrínseca de cada uno de los ejemplos 6-11 y los Ejemplos de control 1-6 también se enumeran en la Tabla 1 a continuación. Se puede ver en la Tabla 1, así como en las Figuras 5 y 6, que la adición del agente extensor de cadena incrementa de manera beneficiosa la viscosidad intrínseca de las preformas de botella.

Tabla 1

Ejemplo	Polímero base de poliéster	Polieter poliol	Agente Extensor de Cadena	Metal de transición	Viscosidad intrínseca
Control 1	DAK Ti818	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0.766
Control 2	DAK Ti818	Ninguno	Ninguno	16 ppm Co	0.760
Control 3	DAK Ti818	PTMEG 650 (0.5 % en peso)	Ninguno	Ninguno	0.669
Control 4	DAK Ti818	PTMEG 650 (0.5 % en peso)	Ninguno	16 ppm Co	0.665
6	DAK Ti818	PTMEG 650 (0.5 % en peso)	BTDA (0.1 % en peso)	16 ppm Co	0.722
7	DAK Ti818	PTMEG 650 (0.5 % en peso)	PMDA (0.1 % en peso)	16 ppm Co	0.760
8	DAK Ti818	PTMEG 650 (0.5 % en peso)	Reprize (0.25 % en peso)	16 ppm Co	0.693
Control 5	DAK Ti818	PTMEG 2000 (0.5 % en peso)	Ninguno	Ninguno	0.725
Control 6	DAK Ti818	PTMEG 2000 (0.5 % en peso)	Ninguno	16 ppm Co	0.726
9	DAK Ti818	PTMEG 2000 (0.5 % en peso)	BTDA (0.1 % en peso)	16 ppm Co	0.792
10	DAK Ti818	PTMEG 2000 (0.5 % en peso)	PMDA (0.1 % en peso)	16 ppm Co	0.835
11	DAK Ti818	PTMEG 2000 (0.5 % en peso)	Reprize (0.25 % en peso)	16 ppm Co	0.770

**REIVINDICACIONES**

1. Una pared para un envase que comprende al menos una capa, la capa que comprende una composición, la composición que comprende:

- a) un polímero base de poliéster;
- b) al menos un poliéter poliol que tiene una concentración de 0.3 a 0.7% en peso;
- c) al menos un agente extensor de cadena; y
- d) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo.

2. La pared de la reivindicación 1, en donde el polímero base de poliéster es tereftalato de polietileno.

3. La pared de la reivindicación 1 o 2, en donde el poliéter poliol tiene la fórmula



en donde R<sub>1</sub> es un grupo alquileo bivalente sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; X es H o un grupo de unión monovalente, bivalente, trivalente o tetravalente que tiene 1-10 átomos de carbono; n = 2 a 100; y m = 1, 2, 3 o 4.

4. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliéter poliol es un politetrametilen éter glicol.

5. La pared de la reivindicación 4, en donde el politetrametilen éter glicol tiene un peso molecular de 250 a 4000.

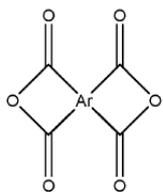
6. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos un metal de transición es cobalto.

7. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además al menos un contra ión al al menos un metal de transición.

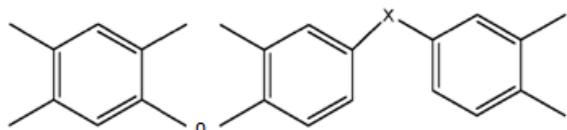
8. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde al menos un metal de transición tiene una concentración de 10 a 400 ppm.

9. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde al menos un agente extensor de cadena incluye un bisanhídrido o un bisepóxido.

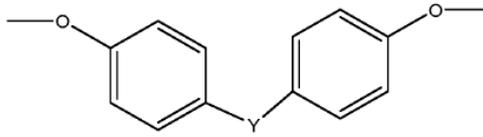
10. La pared de la reivindicación 9, en donde al menos un agente extensor de cadena incluye un bisanhídrido que tiene la fórmula



En donde Ar es



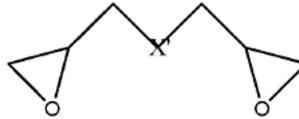
X es -O-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, o Z, en donde Z es



5 y Y es -O-, -CH<sub>2</sub>-, -CO-, o -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-.

10 11. La pared de la reivindicación 10, en donde el bisanhídrido se selecciona del grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, dianhídrido benzofenonetetracarboxílico, difenilsulfona tetracarboxílico dianhídrido, dianhídrido de bis (3,4-dicarboxifenil)éter, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)tioéter, dianhídrido de bisfenol-A biséter, dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano, dianhídrido del ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido del ácido 1,2,5,6-naftalenotetracarboxílico, ácido 2,2', 3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de biséter hidroquinona, dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico, dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido del ácido 3,3', 4,4'-bifeniltetracarboxílico, y dianhídrido 4,4'-oxidoftálico.

15 12. La pared de la reivindicación 9, en donde al menos un agente extensor de cadena incluye un bisepóxido que tiene la fórmula



20 en donde X 'es un grupo de enlace orgánico bifuncional seleccionado del grupo que consiste en-OAr'-O-, -N (Y') -, -N (Z') N-, Ar' es un grupo aromático, Y' es una amida y Z' es un grupo de enlace imida.

25 13. La pared de la reivindicación 12, en donde el bisepóxido se selecciona del grupo que consiste en bisfenol-A-diglicidiléter, bis (3,4-epoxiciclohexilmetil) adipato, N, N-diglicidil benzamida (y especies relacionadas) N, N-diglicidil nailina y estructuras relacionadas, N, N diglicidilhidantoína, ácido barbitúrico, ácido isocianúrico o especies de uracilo, N, N-diglicidil diimidaz, N, N-diglicidil imidazolonas y epoxi novolac.

14. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el envase es un contenedor de monocapa.

30 15. La pared de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el envase es un recipiente de múltiples capas.

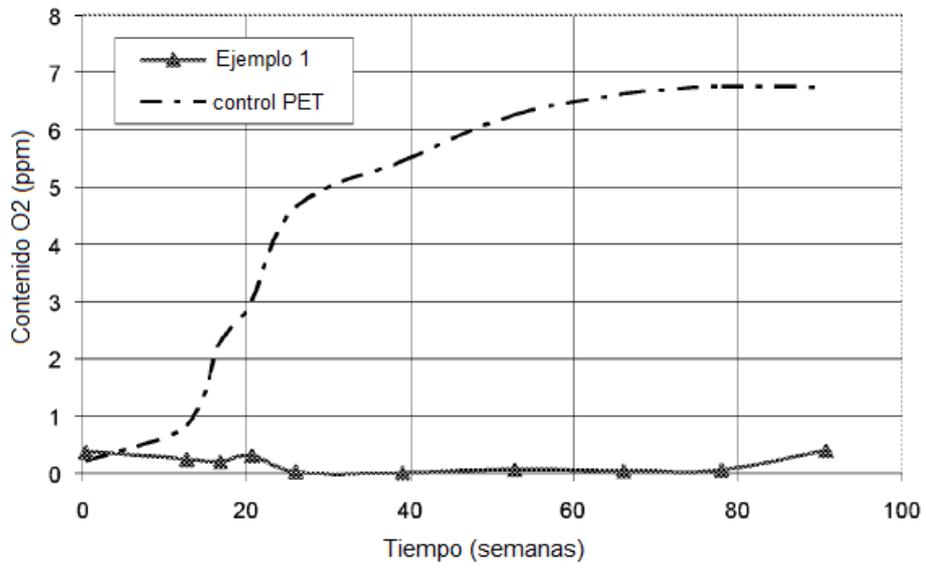


FIG. 1

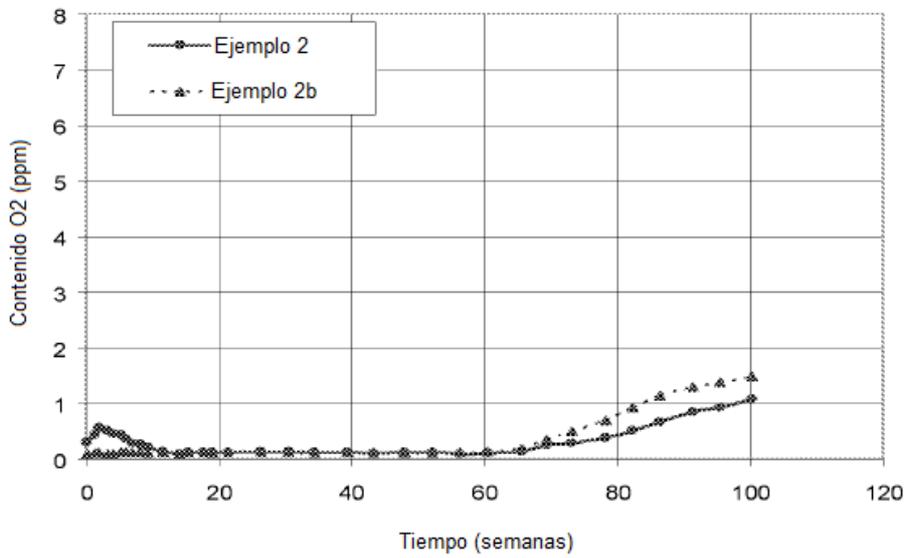


FIG. 2

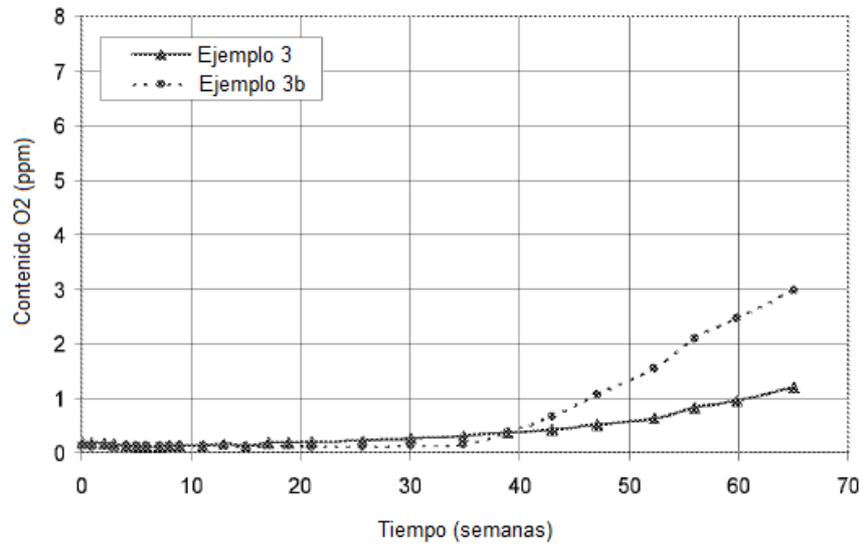


FIG. 3

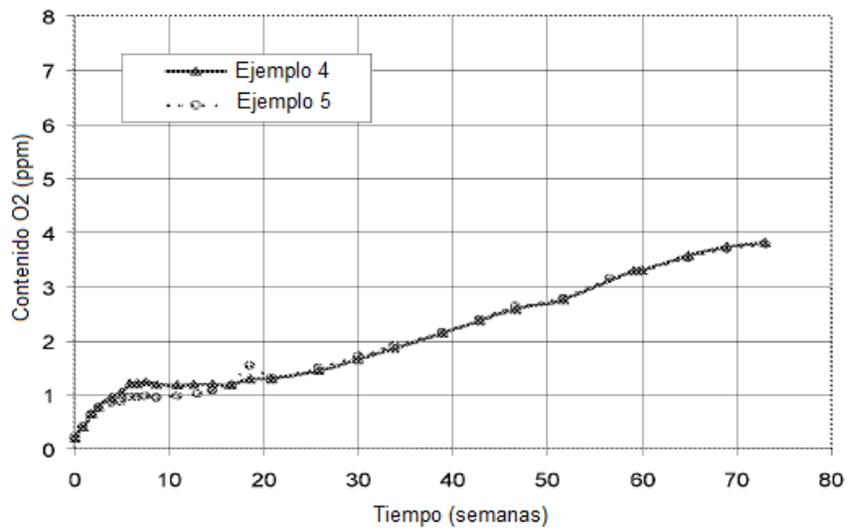


FIG. 4

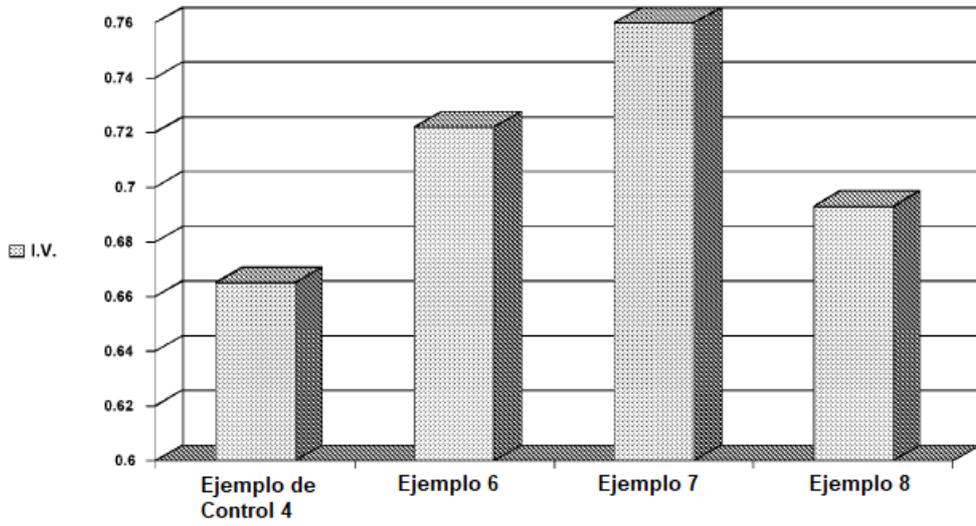


FIG. 5

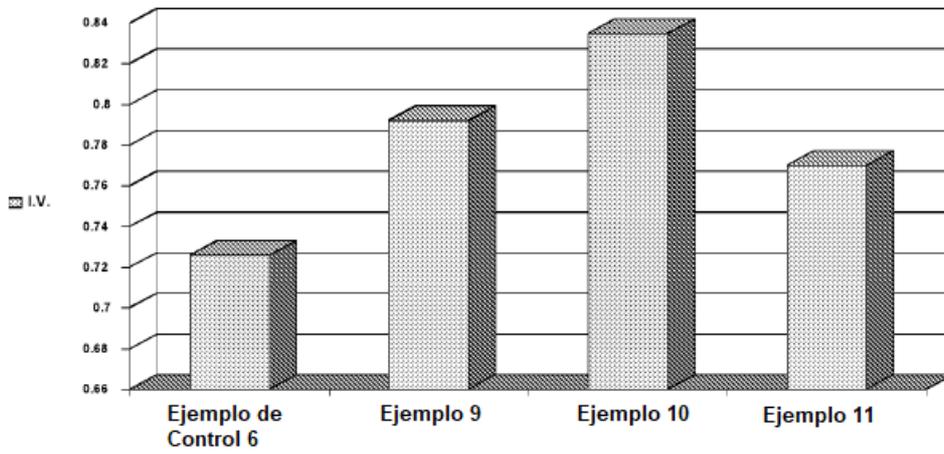


FIG. 6