

Industria y Comercio

Organización CSA Ltda

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

DVN
NOV

PATENTE DE INVENCION

07-92258

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO "COMPOSICIONES DEPURADORAS DE
OXIGENO Y ENVASE QUE COMPRENDE DICHAS
COMPOSICIONES"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE CONSTAR INTERNATIONAL, INC

DOMICILIO PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA, ESTADOS
UNIDOS DE AMERICA.

74. APODERADO HUMBERTO RUBIO CANACHO
COD. 4134.

22. BOGOTÁ, D. C., DE SEPTIEMBRE /2007.



No. 07-092258- -00000-0000

Fecha: 2007-09-07 12:37:12 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

15/09/2007

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

Capítulo II

SOLICITANTE (71) Nombre: **CONSTAR INTERNATIONAL, INC.**
Dirección: **One Crown Way,**
Teléfono: **3132408** Fax: **3131647**
Domicilio: **Philadelphia, Pennsylvania 19154, Estados Unidos de América**
Lugar de constitución: **Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos de América**

REPRESENTANTE (74) Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** IDENTIFICACIÓN
Dirección: **Carrera 7 No. 74 - 64, Of. 506** C.C. **17'192.062**
O APODERADO Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** T.P. **50.007 CSJ**
E-mail:

INVENTOR(ES) (72) Nombre y 1) **Girish Nilkanth DESHPANDE**
Dirección: **72 Ascot Lane, #2622,**
Willowbrook, Illinois 60527, Estados Unidos de América
2) **Venkat GOVINDARAJAN**
1562 Tara Belle Parkway
Naperville, Illinois 60564, Estados Unidos de América
3) **John ROST**
17221 Pointe Drive,
Orland Park, Illinois 60467, Estados Unidos de América
4) **Alan SILVERMAN**
54 Van Artsdalen Drive,
Washington Crossing, Pennsylvania 18977, Estados Unidos de América

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/US2006/005216** Fecha **15 DE FEBRERO DE 2006**

Publicación Internacional No. **WO 2006/088889** Fecha **24 DE AGOSTO DE 2006**

TITULO (54) "COMPOSICIONES DEPURADORAS DE OXÍGENO Y ENVASE QUE COMPRENDE DICHAS COMPOSICIONES"

Clasificación Internacional (51) **C01B3/00**

Prioridad	(33) País de origen	(32) Fecha	31) Número de solicitud
SI ☒ NO	ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA	15 DE FEBRERO DE 2005	60/652,888

Comprobante de pago No. **07-67,623** Fecha: **22 DE AGOSTO DE 2007**
07-71,539 **5 DE SEPTIEMBRE DE 2007**

Bap

2

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION
DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL**

(21) No. SOLICITUD: (51) INT. CL.:
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: (71) SOLICITANTE: **CONSTAR INTERNATIONAL, INC.**
(30) PRIORIDAD: **ESTADOUNIDENSE**
(31) No. DE SOLICITUD: **60/652,888** (72) INVENTORES: **Girish Nilkanth DESHPANDE
Venkat GOVINDARAJAN
John ROST
Alan SILVERMAN**
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: **15 DE FEBRERO DE 2005**
(33) PAÍS: **Estados Unidos** (74) APODERADO: **Humberto RUBIO CAMACHO de América**

Solicitud Internacional No. **PCT/US2006/005216** Fecha **15 DE FEBRERO DE 2006**
Publicación Internacional No. **WO 2006/088889** Fecha **24 DE AGOSTO DE 2006**

FECHA ENTRADA EN FASE NACIONAL:

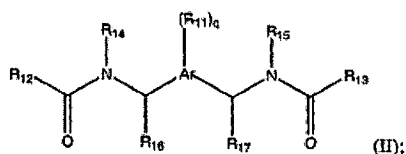
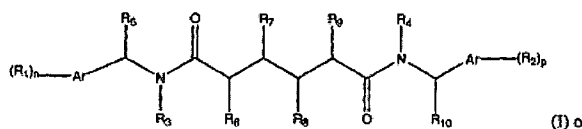
(54) TITULO: "COMPOSICIONES DEPURADORAS DE OXÍGENO Y ENVASE QUE COMPRENDE DICHAS COMPOSICIONES"

RESUMEN:

Una composición que comprende:

(a) por lo menos un polímero base;
(b) por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es:



L es un grupo de unión de la fórmula -(O-R₂₁)_z-O-, -(NH-R₂₁)_z-NH-, -(NH-C(=O)R₂₂)_t-NH-, -NH-R₂₅-NH(C(=O)R₂₆NHR₂₅NH)_u-, -(O-R₂₃-O-R₂₄-C(=O))_s-O- donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I), o donde R₁₂ o R₁₃ de la estructura (II) es L;
x es 0; 1 ó 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

R₁, R₂ y R₁₁ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, ariloxi C₆-C₂₀, hidroxilo, alqueno C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, -C(=O)H, L, o dos grupos R₁ o dos grupos R₂ pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O;

R₃, R₄, R₁₄ y R₁₅ son, de manera independiente, H;

R₅ a R₁₀, y R₁₆ y R₁₇ son, de manera independiente, H o alquilo C₁-C₃;

R₁₂ y R₁₃ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₆ o L;

R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

R₁₉ y R₂₀ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son, de manera independiente, alquilo C₁-C₆;

R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son, de manera independiente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

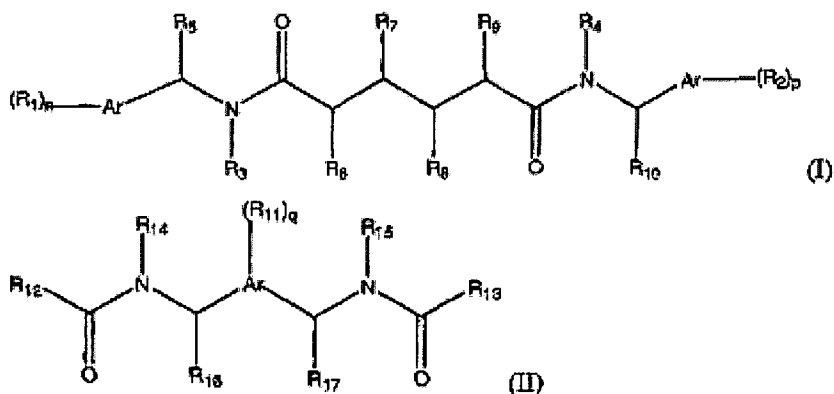
t y u son, de manera independiente, 1 ó 2; y

(c) por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde el metal se presenta en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm.

ANEXOS

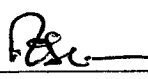
- X Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
Poderes, si fuere el caso.
Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- X Declaraciones
- X Copia de la publicación PCT
Copia informe búsqueda internacional.
Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- X Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
Traducción de los anexos del examen preliminar internacional.
Copia de las modificaciones efectuadas de acuerdo con el Artículo 36.2.b PCT en Fase Nacional.
De ser el caso, copia del contrato de acceso.
De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- X Arte final 12 x 12
De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
Otros

(11) Figura característica:



(12)

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

FIRMA 
C.C. 17'192.062 de Bogotá
T.P. 50.007 Consejo Superior de
La Judicatura

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

PCT / 052006 / 005216

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 67,623
FECHA : AGOSTO 22 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-092258- -00000-0000

Fecha: 2007-09-07 12:37:12
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACION
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 79

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	60253050	22/08/2007	1,096,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PCT/US 2006/005216

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-092258- -00000-0000

Fecha: 2007-09-07 12:37:12 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 07 - 71,539
HA : SEPTIEMBRE 5 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS LCONSIGNACION		BANCO POPULAR	050-00110-6	60253040	05/09/2007	7,000,200.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	187,200.00
		TOTAL :	\$ 187,200.00

SON: CIENTO OCHENTA Y SIETE MIL DOSCIENTOS PESOS

RESPONSABLE :

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/088889 A2

(51) International Patent Classification:
C01B 3/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2006/005216

(22) International Filing Date:
15 February 2006 (15.02.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/652,888 15 February 2005 (15.02.2005) US

(71) Applicant (for all designated States except US): CON-
STAR INTERNATIONAL, INC. [US/US]; One Crown
Way, Philadelphia, Pennsylvania 19154 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DESHPANDE,
Girish, Nilkanth [IN/US]; 72 Ascot Lane, #2622, Wil-
lowbrook, Illinois 60527 (US). GOVINDARAJAN,
Venkat [US/US]; 1562 Tara Belle Parkway, Naperville,
Illinois 60564 (US). ROST, John [US/US]; 17221 Pointe
Drive, Orland Park, Illinois 60467 (US). SILVERMAN,
Alan [US/US]; 54 Van Artsdalen Drive, Washington
Crossing, Pennsylvania 18977 (US).

(74) Agents: HEIST, Dale, M. et al.; WOODCOCK WASH-
BURN LLP, One Liberty Place - 46th Floor, Philadelphia,
Pennsylvania 19103 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

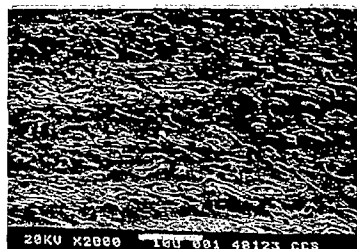
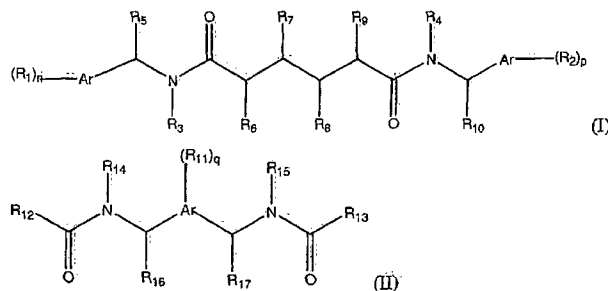
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

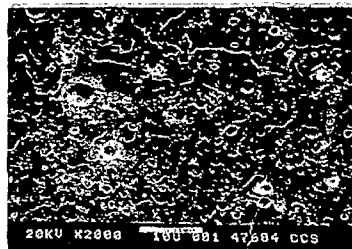
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

[Continued on next page]

(54) Title: OXYGEN SCAVENGING COMPOSITIONS AND PACKAGING COMPRISING SAID COMPOSITIONS



3% Monomer



3% Nylon

(57) Abstract: The instant invention concerns a composition comprising a base polymer, at least one compound of the formula E-(L-E)_x wherein: E is formula (I) or formula (II) and L is a linking group; and at least one transition metal in a positive oxidation state. The invention also concerns packages containing walls comprising such compositions, methods of forming such packages, and methods of packaging an oxygen-sensitive item within such a package.

WO 2006/088889 A2

WO 2006/088889 A2



For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

COMPOSICIONES DEPURADORAS DE OXÍGENO Y ENVASE
QUE COMPRENDE DICHAS COMPOSICIONES

SOLICITUDES RELACIONADAS.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de los Estados Unidos Nro. 60/652.888, presentada el 15 de febrero de 2005, cuyos contenidos se incorporan a la presente solicitud a modo de referencia.

10 **CAMPO DE LA INVENCION.**

La presente invención se relaciona con composiciones sustancialmente transparentes que comprenden un polímero base, un componente orgánico oxidable y un metal de transición. La invención se relaciona además con el uso de
15 dichas composiciones en la construcción de envases para materiales sensibles al oxígeno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION.

En el arte, es conocida la inclusión de un depurador de
20 oxígeno en la estructura del envase, para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Se cree que dichos depuradores reaccionan con el oxígeno retenido en el envase o que penetra desde el exterior del envase, y que de ese modo, se extiende a los contenidos del envase. Estos envases
25 comprenden películas, botellas, recipientes y similares. Los alimentos, las bebidas (tales como cerveza y jugos frutales), los cosméticos, medicamentos y productos similares son particularmente sensibles a la exposición de oxígeno, y requieren altas propiedades de barrera de oxígeno a fin de
30 preservar la frescura de los contenidos del envase y evitar cambios en el sabor, la textura y el color.

Se sabe que el uso de ciertas poliamidas en combinación con un metal de transición es útil como material depurador de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6, que
35 contiene residuos metaxileno en la cadena polimérica. Ver, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Nros. 5.639.815; 5.049.624; y 5.021.515.

Otros depuradores de oxígeno comprenden sulfito de potasio (Patente de los Estados Unidos Nro. 4.536.409); hidrocarburos insaturados (Patente de los Estados Unidos Nro. 5.211.875); y derivados de ácido ascórbico (Patente de los Estados Unidos Nro. 5.075.362).

En los estratos de barrera de las paredes de envases, elaborados a partir de combinaciones de materiales depuradores de oxígeno con resinas poliméricas de base, tales como PET, puede producirse turbiedad debido a factores tales como: la inmiscibilidad de los materiales depuradores con las resinas poliméricas de base; la incapacidad de crear, por medios de mezcla mecánicos, dominios de fase dispersa demasiado pequeños de manera de no interferir con el pase de la luz a través de ellos; y la influencia adversa del material depurador sobre el comportamiento de cristalización de la resina de base PET. Un enfoque para minimizar dicha turbiedad consiste en la cuidadosa selección de la resina base, a fin de mejorar la dispersabilidad del material depurador, y en consecuencia, de reducir la turbiedad, aunque sin eliminarla de manera sustancial; y a fin de minimizar el efecto de cristalización adversa. Este enfoque puede restringir ampliamente de modo indeseado la elección de la resina polimérica base. Otro enfoque consiste en el uso de composiciones que sirven como compatibilizadores para reducir la turbiedad. Estos enfoques agregan costo al estrato, y el compatibilizador agrega un material adicional que debe ser evaluado a fin de establecer su conveniencia para el contacto con alimentos. Se observa en el arte la necesidad de materiales de barrera que provean alta capacidad depuradora de oxígeno y que sean sustancialmente transparentes, sin el uso de las medidas mencionadas con anterioridad.

SÍNTESIS DE LA INVENCION.

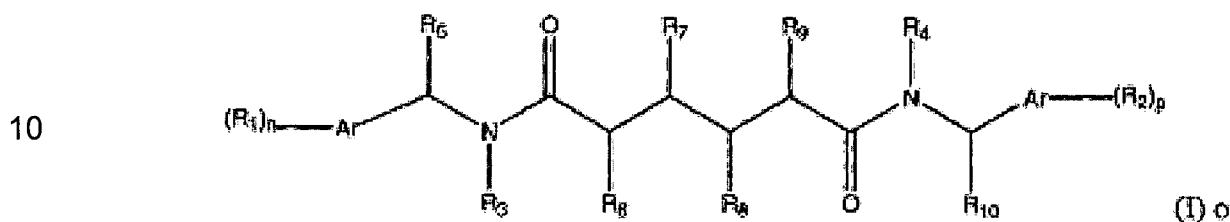
La invención se relaciona con una composición que comprende:

(a) por lo menos un polímero base;

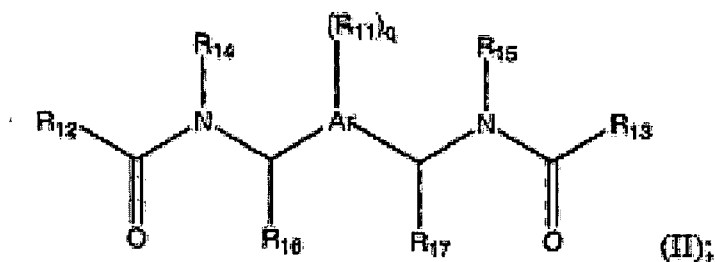
(b) por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula

5 E-(L-E)_x donde:

E es:



15



20

L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de

25 carbono de Ar (por ejemplo, reemplaza un átomo H del Ar) en la estructura (I), o donde R₁₂ o R₁₃ de la estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

30

R₁, R₂ y R₁₁ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, ariloxi C₆-C₂₀, hidroxilo, alqueno C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, $-C(=O)H$, L, o dos grupos R₁ o dos grupos R₂ pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$;

35

R₃, R₄, R₁₄ y R₁₅ son, de manera independiente, H;

R₅ a R₁₀, R₁₆ y R₁₇ son, de manera independiente, H o alquilo C₁-C₃;

R_{12} y R_{13} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_6 o L;

R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

5 R_{19} y R_{20} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , o arilo C_6-C_{20} ;

R_{21} y R_{24} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 ;

R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

10 n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

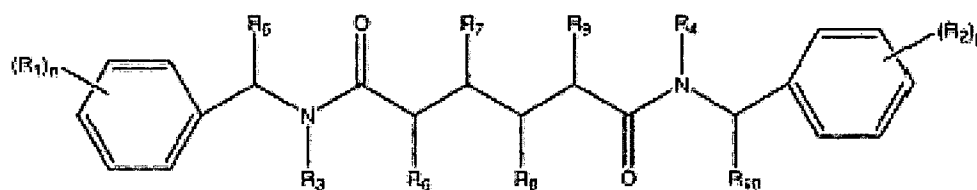
t y u son, de manera independiente, 1 ó 2; y

15 (c) por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde el metal se presenta en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm.

Algunos compuestos tienen R_1 , R_2 y R_{11} como alquilo C_1-C_6 .

En algunas realizaciones, la composición tiene la fórmula:

20



25

En algunos compuestos, n y p son, de manera independiente, 0; 1 ó 2. En ciertos compuestos, R_1 y R_2 son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_4 , hidroxí, alcoxi C_1-C_3 o carbohidrato. Algunas composiciones tienen R_1 y R_2 , de modo independiente, como H, metilo, etilo, hidroxí, metoxi, etoxi o glucosa.

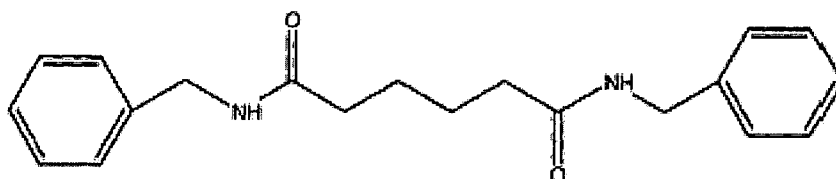
30

En algunas realizaciones, R_5 a R_{10} son H. En ciertas realizaciones, R_1 y R_2 son, de manera independiente, H.

Algunas composiciones tienen la fórmula:

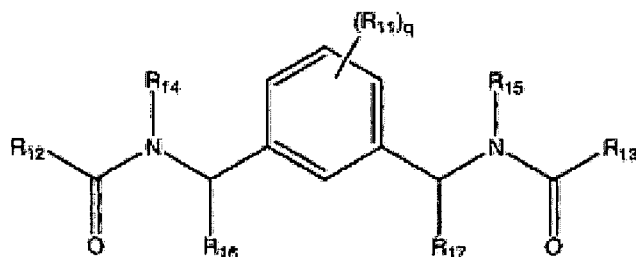
35

5



La invención se relaciona además con composiciones que tienen la fórmula:

10



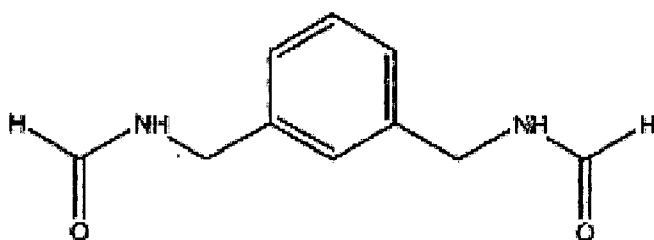
15

En algunas realizaciones, R_{16} y R_{17} son H. En ciertas realizaciones, cada R_{11} es independientemente H, alquilo C_1-C_4 , hidroxilo o alcoxi C_1-C_3 , o carbohidrato. En algunas composiciones, cada R_{11} es independientemente H, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi o etoxi.

20

Algunos compuestos tienen la fórmula:

25



Algunas realizaciones preferidas tienen una concentración de metal de transición de 30 a 150 ppm. En algunas realizaciones, el metal de transición es cobalto. En ciertas realizaciones, el metal o los metales de transición comprenden cobalto y zinc.

30

En algunas realizaciones preferidas, el polímero base comprende un polímero de poliéster. En ciertas de estas realizaciones, el polímero de poliéster es polietilentereftalato.

35

Algunas realizaciones tienen el componente orgánico oxidable presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición. En otras realizaciones, el componente orgánico oxidable se presenta en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición. Aun en otras realizaciones, el componente orgánico oxidable se presenta en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición.

La composición adicionalmente puede comprender, por ejemplo, uno o más de los siguientes: colorante, relleno, auxiliar de la cristalización, modificador de impacto, lubricante de superficie, agente desanidante, estabilizador, agente absorbente de luz ultravioleta o colorante.

En algunas realizaciones, la invención se relaciona con una pared para un envase, donde la pared consiste en una composición que comprende:

- por lo menos un polímero base;
- por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto descrito en esta solicitud; y
- por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm. En algunas composiciones, la pared es un solo estrato. En algunas realizaciones, la pared es un multiestrato. En esta última realización, un primer estrato puede disponerse en forma radial hacia fuera desde un segundo estrato que contiene el componente orgánico oxidable.

En otra realización, la invención se relaciona con un método para el envasado de un material sensible al oxígeno, que comprende:

- (a) la preparación de un envase que tiene una pared que consiste en una composición que comprende:
 - un polímero base;

-un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto descrito en esta solicitud; y

- 5 -por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;

(b) la introducción del material sensible al oxígeno dentro del envase; y

- 10 (c) el cierre del envase.

Aun en otras realizaciones, la invención se relaciona con un método para la producción de un recipiente que tiene una pared con propiedades de barrera de oxígeno, que comprende:

- 15 (a) la provisión de una mezcla polimérica que comprende por lo menos un polímero base que contiene por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos
20 un compuesto descrito en esta solicitud; donde la mezcla tiene por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde el metal se presenta en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;

- (b) la formación de una pared con el producto de la
25 etapa (a); y

(c) la formación de un recipiente que comprende la pared.

En otras realizaciones, la invención se relaciona con un proceso para la elaboración de un artículo, que comprende:

- 30 (a) la formación de una fusión, mediante la combinación de los siguientes ingredientes en una zona de procesamiento en fundido:

-un polímero base;

- un componente orgánico oxidable no polimérico, presente
35 en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto descrito en esta solicitud;

-por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm; y

(b) la formación de un artículo, a partir de la fusión.

5 En ciertas realizaciones, el artículo es una preforma, una lámina, una película, una taza, jarra o botella.

En realizaciones preferidas de la invención, las composiciones que se describen en esta solicitud se usan en botellas de monoestrato. Estas composiciones son convenientes por cuanto eliminan la turbiedad de manera sustancial en
10 dichas composiciones, en comparación con otros depuradores de oxígeno comerciales utilizados en aplicaciones de monoestrato. En otras realizaciones, las composiciones se usan en uno o más estratos de una pared de multiestrato de un
15 envase, a fin de proporcionar protección de los contenidos contra el oxígeno, sin la adición de turbiedad a la pared.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS.

20 La Figura 1 muestra la dispersión de monómero I al 3% en la matriz de PET, medida usando una técnica SEM convencional utilizada para la evaluación de la dispersión de MXD6 nailon en PET, en comparación con una dispersión que comprende MXD6 (un nailon elaborado por Mitsubishi Gas Chem) a una carga
25 nominal del 3%.

Las Figuras 2 y 3 muestran el porcentaje de agotamiento de oxígeno en los viales en función del tiempo, de muestras con los monómeros I y II.

La Figura 4 muestra la penetración de oxígeno de
30 botellas que contenían monómero I, que se montaron 2 días después de la elaboración y 69 días después de la elaboración.

La Figura 5 muestra la penetración de oxígeno de botellas que contenían monómero II, que se montaron 3 días
35 después de la elaboración y 47 días después de la elaboración.

La Figura 6 muestra la evidencia de la depuración para composiciones que contienen monómero I.

La Figura 7 muestra la disminución en la concentración de oxígeno en función del tiempo, para una combinación de monómero I al 3% en comparación con una composición de combinación típica de Monoxbar™ MXD6-Co⁺⁺-PET utilizada por Constar en aplicaciones de envasado.

La Figura 8 muestra las velocidades de penetración de oxígeno para recipientes rellenos en caliente de apróx. 454 g y apróx. 567 g (16 y 20 oz), que se montaron en un aparato para la medición de la penetración de oxígeno 10 días después de ser almacenados vacíos en condiciones estándares de temperatura y presión (STP, por sus siglas en inglés).

La Figura 9 muestra las velocidades de penetración de oxígeno para botellas de apróx. 567 g (20 oz), sopladas a partir de preformas y almacenadas vacías durante 25 días en condiciones STP, antes del ensayo.

La Figura 10 presenta un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) que muestra el efecto del tiempo de residencia sobre la descomposición del monómero I en la extrusora.

La Figura 11 muestra un análisis TGA, donde se colocó una muestra de monómero I de peso conocido en una placa de muestra, y se calentó la muestra rápidamente (se usó una velocidad de calentamiento de 40°C/min) hasta 280°C. La temperatura de la muestra se mantuvo a 280°C durante un período de 300 segundos (a fin de simular el tiempo de residencia típico en la extrusora), y se registró el barrido TGA resultante.

Las Figuras 12 y 13 muestran el porcentaje de oxígeno remanente en el vial luego de un día, como una función del porcentaje de contenido de diamida y de contenido de cobalto.

Las Figuras 14 y 15 ilustran el efecto del contenido de diamina y las temperaturas de la extrusora sobre el oxígeno remanente en el vial luego de 7 días.

Las Figuras 16 y 17 muestran la interacción del contenido de diamida, las temperaturas de la extrusora y el tiempo de ciclo de inyección.

La Figura 18 muestra el comportamiento de depuración de oxígeno en función del tiempo.

La Figura 19 muestra el efecto del tipo de PET sobre el comportamiento de depuración de oxígeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

10

La presente invención se relaciona con composiciones que son útiles en la elaboración de envases para materiales sensibles al oxígeno. En algunas realizaciones, la invención se relaciona con una composición de polímero de poliéster, con preformas y con recipientes moldeados por soplo, con buenas propiedades de depuración de oxígeno, y además, con turbiedad sustancialmente menor, en comparación con las composiciones de PET comerciales actuales que contienen un depurador de oxígeno compuesto por MXD6 nailon, o Amosorb, un depurador de O₂ que contiene oligómeros de polibutadieno.

20

Se prefiere que el componente orgánico oxidable no polimérico de la presente invención tenga un alto grado de afinidad para poliésteres.

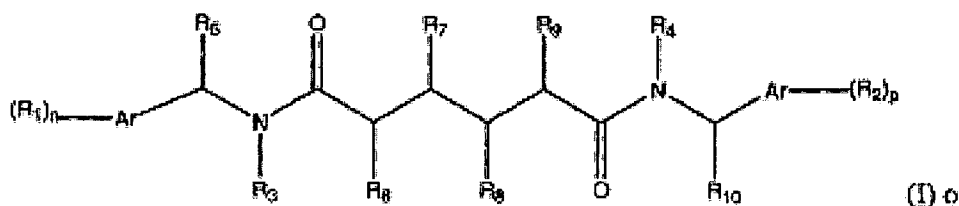
25

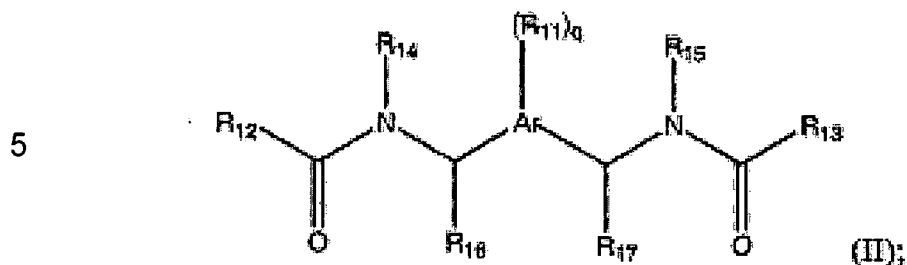
En ciertas realizaciones preferidas, la invención se relaciona con composiciones que contienen un polímero base, un metal de transición en un estado de oxidación positivo y por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

30

E es:

35





L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$,
 10 $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$,
 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de
 carbono de Ar en la estructura (I), o donde R_{12} o R_{13} de la
 estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

15 Ar es arilo o heteroarilo;

R_1 , R_2 y R_{11} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-
 C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , ariloxi C_6-C_{20} , hidroxil, alquenilo C_2-C_6 ,
 $NR_{19}R_{20}$, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, $-C(=O)H$, L, o
 dos grupos R_1 o dos grupos R_2 pueden formar un grupo de la
 20 fórmula $-O-R_{18}-O$;

R_3 , R_4 , R_{14} y R_{15} son, de manera independiente, H;

R_5 a R_{10} , y R_{16} y R_{17} son, de manera independiente, H o
 alquilo C_1-C_3 ;

R_{12} y R_{13} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 ,
 25 arilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_6 o L;

R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

R_{19} y R_{20} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 ,
 o arilo C_6-C_{20} ;

R_{21} y R_{24} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 ;

30 R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son, de manera independiente, alquilo
 C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

n y p son, de manera independiente, 0, o un número
 entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

35 s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3; y

t y u son, de manera independiente, 1 ó 2.

El término "alquilo" se refiere a una cadena de hidrocarburo alifática sustituida o no sustituida. Los grupos alquilo tienen cadenas rectas y ramificadas. En algunas realizaciones, los alquilos tienen de 1 a 12 átomos de carbono, o 1 a 6 átomos de carbono, a menos que se especifique explícitamente lo contrario. Los grupos alquilo incluyen, sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, i-butilo y t-butilo. Dentro de la definición de "alquilo", se incluyen de manera específica aquellas cadenas de hidrocarburo alifáticas que están opcionalmente sustituidas.

El término "alcoxi", de acuerdo con esta solicitud, se refiere al grupo R-O-, donde R es un grupo alquilo como se define en esta solicitud.

El término "arilo", como se define en esta solicitud, es una porción carbocíclica aromática de hasta 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos arilo tienen 6-20 átomos de carbono o 6-14 átomos de carbono. Los arilos pueden ser un anillo simple (monocíclicos) o anillos múltiples (bicíclicos, hasta tres anillos) fusionados o unidos en forma covalente. Cualquier posición de anillo adecuada de la porción arilo puede estar covalentemente unida a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, sin limitación, 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 además pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes.

El término "ariloxi" se refiere al grupo -O-Ar donde Ar es un grupo arilo como se define en esta solicitud.

El término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo heterocíclico aromático, que puede ser un anillo simple (monocíclico) o múltiples anillos (bicíclico, hasta tres anillos) fusionados o unidos en forma covalente, y que tiene, por ejemplo, 5 a 20 miembros de anillo. Los anillos pueden contener de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de

nitrógeno (N), oxígeno (O) o azufre (S), donde los átomos de nitrógeno o azufre están opcionalmente oxidados; o los átomos de nitrógeno están opcionalmente sustituidos (por ejemplo, con alquilo, tal como metilo) o cuaternizados. Cualquier
5 posición de anillo adecuada de la porción heteroarilo puede estar covalentemente unida a la estructura química definida. Ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, pirrilo, furilo, piridilo, piridin-N-óxido, 1,2,4-tiadiazolilo, pirimidilo, tienilo, isotiazolilo, imidazolilo,
10 tetrazolilo, pirazinilo, pirimidilo, quinolilo, isoquinolilo, tiofenilo, benzotienilo, isobenzofurilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, carbazolilo, bencimidazolilo e isoxazolilo.

Los sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alquenilo, arilo o heteroarilo son conocidos por el experto
15 en el arte. Estos sustituyentes abarcan alquilo, alcoxi, -SR₁₉, ariloxi, hidroxilo, NR₁₉R₂₀, acetilo, ciano, nitro, glicerilo y carbohidrato; o dos sustituyentes tomados juntos pueden unirse como un grupo -alquilen- a fin de formar un
20 anillo. R₁₉ y R₂₀ se definen en esta solicitud.

Se cree que algunas composiciones, en ciertas circunstancias, pueden producir una cantidad de derivado de bencilaldehído con la descomposición. De este modo, es conveniente que cualquier sustituyente en grupos arilo sea
25 aquel que no produce un olor o sabor pronunciado. Dichas composiciones son fácilmente determinadas por el experto en el arte, y pueden tenerse en cuenta al seleccionar sustituyentes para grupos arilo.

Un resultado sorprendente de la reacción depuradora de
30 oxígeno de algunos de estos materiales depuradores de oxígeno que comprenden bencilamidas es que los productos de descomposición resultantes de la oxidación catalítica por metal de transición en el estado de oxidación positivo, de acuerdo con esta invención (algunos productos de
35 descomposición también pueden resultar del procesamiento en fundido de los materiales) son aldehídos de bencilo, que pueden ser inocuos desde el punto de vista toxicológico. El

benzaldehído, de la descomposición oxidativa del monómero I, es un saborizante natural, y es generalmente reconocido como seguro para el uso en alimentos o para envases en contacto con alimentos. Esta inocuidad es sumamente conveniente en

5 envasados de alimentos. Pueden seleccionarse otras bencilaminas, de manera que los productos de descomposición sean aldehídos que, según se cree, son inocuos. Estos incluyen 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído (también conocido como vainillaaldehído o vainillina), 3-etoxi-2-

10 hidroxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metilbenzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído, sal sódica de ácido 4-hidroxibenzaldehído-3-sulfónico, (1,1'-bifenil)-4-carboxaldehído, 2-metoxibenzaldehído 4-nitrofenilhidrazona, 3,4,5-triacetoxibenzaldehído, 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído,

15 3-benzoxi-4-metoxibenzaldehído, sal sódica de ácido 2-formilbencenosulfónico, 4-dodecilo-xibenzaldehído, sal sódica de ácido benzaldehído-p-sulfónico, 3-benzoxibenzaldehído, 3-fenoxibenzaldehído, 5-nitrovainillina, etilvainillina beta-D-glucopiranosida, 1,4-benzodioxan-6-carboxaldehído, 3,4-

20 didecilo-xibenzaldehído, 4-benciloxi-3-metoxibenzaldehído, N-etil-N-hidroxietil-2-metil-4-aminobenzaldehído, 2,4-dinitrobenzaldehído, sal sódica de ácido 4-metoxibenzaldehído-3-sulfónico, 4-benciloxibenzaldehído, 4-(4-nitrobenciloxi)benzaldehído, 4-octilbenzaldehído, 2-

25 hexilo-xibenzaldehído, 3,4-didodecilo-xibenzaldehído, 3,4-dioctilo-xibenzaldehído, 3,5-di-ter-butyl-4-hidroxibenzaldehído y 3-(4-ter-butylfenoxi)benzaldehído. Si bien la eficacia en aplicaciones de envasado, como depuradores de oxígeno, puede ser algo diferente de una

30 bencilamina sustituida a otra, las ventajas en el producto de descomposición de aldehído que tiene menores límites de detección sensorial pueden ser un buen equilibrio, hecho que puede establecerse mediante experimentación razonable y evaluación con los productos por envasar.

35 En general, se cree que los benzaldehídos mayores y sus sales tienen sabores menos intensos. Además, se cree que los benzaldehídos que tienen por lo menos un sustituyente de

azúcar tendrán menos sabor que los análogos no sustituidos. Ejemplos de azúcares adecuados comprenden glucosa, sacarosa y lactosa.

5 El término "carbohidrato", conforme a lo utilizado en esta solicitud, se refiere a monosacáridos, disacáridos y trisacáridos. Los carbohidratos adecuados comprenden glucosa, sacarosa y lactosa. Un sustituyente de carbohidrato puede ser ligado en cualquier posición adecuada.

10 El término "alqueniilo" se define en esta solicitud como una porción hidrocarburo bivalente de cadena ramificada o de cadena recta (C_2-C_{20}), derivada de un alcano o alqueno, mono- o poliinsaturada. Dichos grupos incluyen aquellos en las configuraciones E o Z, y todas las combinaciones posibles de configuraciones E y Z. Algunas cadenas de alquilenio
15 preferidas tienen 2 a 7 átomos de carbono.

El número de carbonos, como se usa en las definiciones citadas en esta solicitud, se refiere al espinzazo de carbono y a las ramificaciones de carbono, y no incluye ningún átomo de carbono contenido en los sustituyentes opcionales.

20 Las composiciones de la presente invención comprenden un polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base es un poliéster. En ciertas realizaciones, los polímeros de poliéster de la invención son termoplásticos, y en consecuencia, la forma de las composiciones no se limita, y
25 puede comprender una composición en la polimerización de fase fundida, una miniesfera amorfa, un polímero en estado sólido, una partícula semicristalina, una composición de materia en una zona de procesamiento en fundido, una preforma de botella, o una botella u otros artículos moldeados por soplo
30 de estiramiento. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es polietilentereftalato (PET).

Ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de polietilentereftalato modificados con uno o más modificadores de ácido
35 policarboxílico en una cantidad acumulativa inferior a aproximadamente 15% en moles, aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos; o con uno o más

modificadores de compuestos hidroxilo en una cantidad inferior a aproximadamente 60% en moles, inferior a aproximadamente 50% en moles, inferior a aproximadamente 40% en moles, inferior a aproximadamente 15% en moles, o

5 aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos (referidos en forma colectiva como "PET", por razones de brevedad); y homopolímeros y copolímeros de polietileno naftalato modificados con una cantidad acumulativa de menos de aproximadamente 15% en moles,

10 aproximadamente 10% en moles o menos, aproximadamente 8% en moles o menos, de uno o más modificadores de ácido policarboxílico, o modificados con menos de aproximadamente 60% en moles, menos de aproximadamente 50% en moles, menos de aproximadamente 40% en moles, menos de aproximadamente 15% en

15 moles, o aproximadamente 10% en moles o menos, o aproximadamente 8% en moles o menos, de uno o más modificadores de compuestos hidroxilo (denominados en forma colectiva "PEN"), y combinaciones de PET y PEN. Un compuesto hidroxilo o compuesto de ácido policarboxílico modificador es

20 un compuesto diferente del compuesto contenido en una cantidad de por lo menos aproximadamente 85% en moles. El polímero de poliéster preferido es polialquilentereftalato, y con mayor preferencia, es PET.

Las composiciones de poliéster pueden prepararse por

25 medio de procedimientos de polimerización conocidos en el arte, suficientes para efectuar la esterificación y la policondensación. Los procesos de elaboración en fase fundida de poliéster incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, en forma opcional, en presencia de

30 catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de la policondensación en las zonas de prepolímero y de acabado, en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster, habitualmente, en presencia de un catalizador de transesterificación en la

35 zona de intercambio de éster, seguido de la prepolimerización y el acabado en presencia de un catalizador de

policondensación, y donde cada uno puede estar opcionalmente en el estado sólido, de acuerdo con métodos conocidos.

Pueden usarse otros polímeros de base con la presente invención. Un ejemplo es polipropileno.

5 El metal de transición utilizado en las presentes composiciones es un metal en el estado de oxidación positivo. Debe observarse que se contempla el uso de uno o más de dichos metales. En algunas realizaciones, se agrega cobalto en el estado de oxidación +2 o +3. En algunas realizaciones,
10 se prefiere el uso de 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, puede agregarse zinc adicionalmente a la composición. Los
15 compuestos de zinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

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

En algunas realizaciones, los niveles de por lo menos
25 aproximadamente 10 ppm, por lo menos aproximadamente 50 ppm, o por lo menos aproximadamente 100 ppm de metal pueden lograr niveles depuradores de oxígeno adecuados. La cantidad exacta de metal de transición utilizada en una aplicación puede establecerse mediante ensayos bien conocidos dentro de la
30 experiencia del arte. En algunas realizaciones que involucran aplicaciones de paredes (en oposición a aplicaciones de mezcla madre donde se usa más catalizador), se prefiere mantener el nivel de metal por debajo de alrededor de 300 ppm, y en otras realizaciones, preferentemente, por debajo de
35 alrededor de 250 ppm. En composiciones de mezcla madre, el nivel de metal de transición puede variar desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 10.000 ppm. En

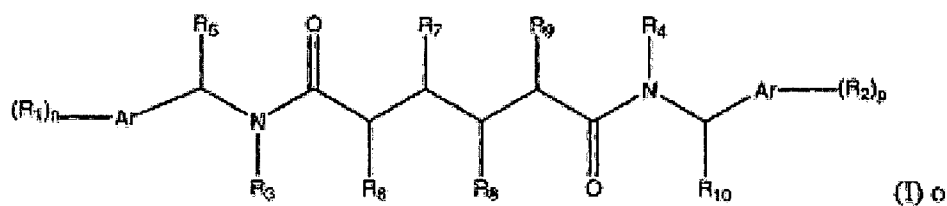
algunas realizaciones preferidas, el rango es desde aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 5000 ppm.

El metal o los metales de transición pueden agregarse puros o en un portador (tal como un líquido o una cera) a una extrusora u otro aparato para la elaboración del artículo; o el metal puede presentarse en un concentrado o portador con el componente orgánico oxidable, en un concentrado o portador con un polímero base, o en un concentrado o portador con una combinación de polímero base/componente orgánico oxidable. Alternativamente, por lo menos una porción del metal de transición puede agregarse como un catalizador de polimerización a la reacción en fase fundida para la elaboración del polímero base (un polímero de poliéster en algunas realizaciones), y puede presentarse como metales residuales cuando se alimenta el polímero a la zona de fundido (por ejemplo, la zona de extrusión o moldeado por inyección) para la elaboración del artículo, tal como una preforma o una lámina. Es conveniente que la adición del metal de transición no aumente de manera sustancial la viscosidad intrínseca (V. It.) de la fusión en la zona de procesamiento en fundido. En consecuencia, el metal o los metales de transición pueden agregarse en dos o más etapas, por ejemplo, una vez durante la fase fundida para la producción del polímero de poliéster, y una vez más a la zona fundida para la elaboración del artículo.

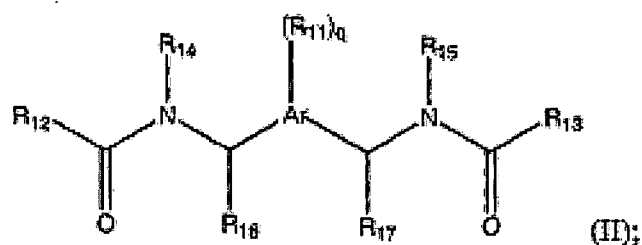
Las composiciones de la presente invención comprenden por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es:

35



5



L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$,
 10 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I), o donde R_{12} o R_{13} de la estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

15 R_1 , R_2 y R_{11} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , ariloxi C_6-C_{20} , hidroxilo, alquenilo C_2-C_6 , $NR_{19}R_{20}$, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, $-C(=O)H$, L, o dos grupos R_1 o dos grupos R_2 pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$;

20 R_3 , R_4 , R_{14} y R_{15} son, de manera independiente, H;

R_5 a R_{10} , y R_{16} y R_{17} son, de manera independiente, H o alquilo C_1-C_3 ;

R_{12} y R_{13} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_6 o L;

25 R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

R_{19} y R_{20} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , o arilo C_6-C_{20} ;

R_{21} y R_{24} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 ;

30 R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

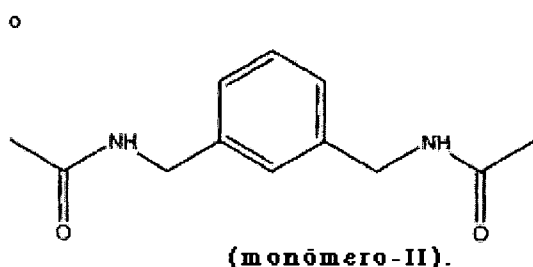
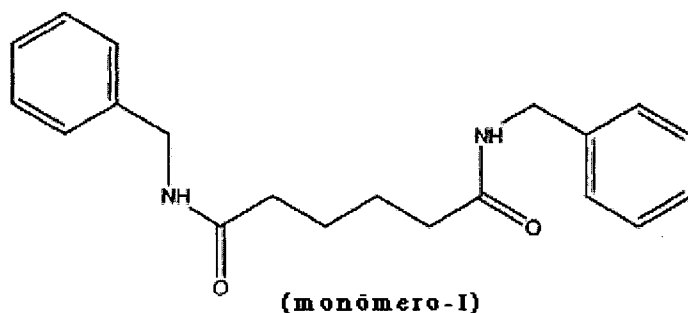
n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3; y

35 t y u son, de manera independiente, 1 ó 2.

En algunas realizaciones, las composiciones comprenden por lo menos un monómero de la fórmula:



- 5 Por lo menos uno de estos monómeros descritos en esta solicitud normalmente se usará en una cantidad de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 por ciento en peso en un artículo, sobre la base del peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, el monómero o los monómeros se
- 10 presentarán en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición. En otras realizaciones, el monómero o los monómeros se presentarán en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso, sobre la base del
- 15 peso de la composición.

 En soluciones de mezcla madre, la cantidad de monómero habitualmente será desde alrededor de 10 hasta alrededor de 90 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, la cantidad

20 de monómero será desde alrededor de 20 hasta alrededor de 80 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición.

 Los compuestos descritos en esta solicitud, que incluyen los monómeros I y II, pueden elaborarse mediante métodos de síntesis convencionales conocidos por los expertos

25 en el arte. Por ejemplo, el monómero I puede derivarse por medio de la reacción de ácido adípico y bencilamina. El

monómero II puede elaborarse mediante la reacción de m-xileno diamina con un derivado de ácido fórmico.

Además de los monómeros descritos en el párrafo anterior, las composiciones de la invención pueden contener uno o más materiales depuradores de oxígeno adicionales. Estos materiales pueden ser de naturaleza polimérica, oligómera o monómera. Un material adecuado es MXD6, una poliamida, que se describe en la Patente de los Estados Unidos Nro. 5.639.815. Otros materiales adecuados son poliolefinas, que pueden agregarse como material combinado, o como una unidad dentro de la porción polimérica base. Ver, por ejemplo, Patente de los Estados Unidos Nro. 6.083.585.

La composición además puede incluir otros componentes, tales como pigmentos, rellenos, auxiliares de la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desanidantes, estabilizadores, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores metálicos, agentes nucleantes tales como polietileno y polipropileno, estabilizadores de fosfato y colorantes. Otros componentes adicionales son conocidos por los expertos en el arte, y pueden agregarse a la composición existente siempre que no afecten en forma negativa el comportamiento de las composiciones. En particular, se sabe que ciertos iones metálicos deben evitarse, ya que tienden a corromper el efecto catalítico de los catalizadores metálicos de transición de la invención aquí descrita. Habitualmente, la cantidad total de dichos componentes será inferior a aproximadamente 10% en peso, en relación con la composición total. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales será inferior a aproximadamente 5% en peso, en relación con la composición total.

Un aditivo común utilizado en la elaboración de composiciones de polímero de poliéster, empleado para la preparación de botellas moldeadas por soplo de estiramiento, es un aditivo de recalentamiento, ya que las preformas elaboradas a partir de la composición deben ser recalentadas antes de entrar en el molde para el soplo de estiramiento a

fin de formar una botella. Puede usarse cualquier aditivo de recalentamiento convencional, donde dichos aditivos abarcan diversas formas de partículas negras, por ejemplo, negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vidrioso y carburo de silicio; las partículas grises tales como antimonio, y otros aditivos de recalentamiento tales como sílices, óxido rojo de hierro y similares.

En muchas aplicaciones, no solo los contenidos del envase son sensibles al ingreso de oxígeno, sino que los contenidos también pueden ser afectados por la luz UV. Los jugos frutales y los productos farmacéuticos son dos ejemplos de dichos contenidos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, es conveniente la incorporación, en la composición de poliéster, de cualquiera de los compuestos absorbentes de UV conocidos, en cantidades eficaces para proteger los contenidos envasados, siempre que los compuestos no afecten de manera negativa el comportamiento.

Las presentes composiciones pueden elaborarse mezclando un polímero base (PET, por ejemplo) con el componente orgánico oxidable y la composición de metal de transición. Dichas composiciones pueden prepararse por medio de cualquier método conocido por los expertos en el arte. En ciertas realizaciones, cierta cantidad o parte del metal de transición puede presentarse en el polímero base antes de la mezcla. Este metal residual, por ejemplo, puede salir del proceso de elaboración del polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base, el componente orgánico oxidable y el metal de transición se mezclan revolviendo en un tanque alimentador. Pueden agregarse otros ingredientes opcionales durante este proceso de mezcla, o pueden agregarse a la mezcla luego de la mezcla mencionada, o a un componente individual, antes de la etapa de mezcla mencionada.

La presente composición además puede elaborarse mediante la adición de cada ingrediente en forma separada, y la mezcla de los ingredientes antes del procesamiento en fundido de la composición, para formar un artículo. En algunas realizaciones, la mezcla puede efectuarse justo antes de la

zona de proceso en fundido. En otras realizaciones, pueden mezclarse previamente uno o más ingredientes en una etapa separada, antes de juntar todos los ingredientes.

5 El componente orgánico oxidable puede agregarse en forma pura, o puede tratarse con un compuesto tipo cera orgánica de bajo peso molecular, a fin de preparar un material de tipo cuenta o píldora para facilidad de dosificación durante el proceso de moldeado por inyección.

10 En algunas realizaciones, la invención se relaciona con el uso de las composiciones descritas en esta solicitud, como un componente de una pared que se emplea en un envase para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad depuradora necesaria de un envase generalmente tendrá que ser mayor para paredes que tienen mayor permeabilidad, en ausencia de
15 aditivos depuradores. En consecuencia, es más difícil de lograr un efecto comercialmente útil cuando se usan materiales de permeabilidad inherentemente mayor, a menos que el estrato sea protegido, tal como con un estrato de polímero u otro material, a fin de reducir el flujo de O_2 que llega a
20 la composición depuradora. Dichas construcciones pueden hallar particular aplicabilidad cuando se necesita la rápida evacuación de O_2 en el espacio de cabeza, o en recipientes para productos sensibles a O_2 que además requieran paredes con baja permeabilidad al vapor de agua.

25 La pared puede ser una pared rígida, una lámina flexible, o una película adherente. Puede ser homogénea, puede ser un laminado, o estar recubierta con otros polímeros. Si es laminada o recubierta, entonces la propiedad depuradora puede residir en un estrato de la pared cuya
30 permeabilidad sea relativamente alta en ausencia de depuración, y que por sí solo, no se comportaría satisfactoriamente, aunque se comporta de manera satisfactoria en combinación con uno o más estratos adicionales que tienen permeabilidad relativamente baja y
35 propiedades depuradoras de oxígeno insignificantes o insuficientes. Podría usarse uno solo de dichos estratos en el exterior del envase, ya que este es el lateral desde el

cual proviene principalmente el oxígeno cuando el envase se llena y se sella. Sin embargo, dicho estrato en cualquier lateral del estrato depurador reduciría el consumo de la capacidad depuradora antes del relleno y sellado.

5 Cuando se usan las presentes composiciones en una pared o como un estrato de una pared, la permeabilidad de la composición para oxígeno, convenientemente, no es mayor que aproximadamente 3,0, o aproximadamente 1,7, aproximadamente 0,7, aproximadamente 0,2 o aproximadamente 0,03 cm³ mm/(m² atm día). La permeabilidad de la composición proporcionada por la
10 presente invención, de manera conveniente, no es mayor que aproximadamente tres cuartos de aquella en ausencia de propiedades depuradoras de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es mayor que aproximadamente la mitad; en
15 ciertas realizaciones, un décimo; en otras realizaciones, un veinticincoavo; y aun en otras realizaciones, no es mayor que un centésimo, de aquella en ausencia de propiedades depuradoras de oxígeno. La permeabilidad en ausencia de propiedades depuradoras de oxígeno, de modo conveniente, no
20 es mayor que aproximadamente 17 cm³ mm/(m² atm día), o aproximadamente 10 o aproximadamente 6. Puede lograrse un buen efecto en particular para dichas permeabilidades en el rango de aproximadamente 0,5, o aproximadamente 1,0, a 10 o aproximadamente 6,0 cm³ mm/(m² atm día). Las mediciones de
25 penetración de oxígeno pueden efectuarse por los métodos descritos, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos Nro. 5.639.815, cuyos contenidos se incorporan en la presente solicitud a modo de referencia, en su totalidad.

En otro aspecto, la presente composición puede usarse
30 como una mezcla madre para la combinación con un polímero o un componente que contiene polímero. En dichas composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y la del metal de transición serán más altas, a fin de permitir que el producto combinado final tenga cantidades adecuadas de estos
35 componentes. La mezcla madre además puede contener una cantidad del polímero con el cual debe combinarse la mezcla madre. En otras realizaciones, la mezcla madre puede contener

un polímero que es compatible con el polímero con el cual debe combinarse la mezcla madre.

Aun en otro aspecto, las composiciones de la presente invención pueden usarse para la formación de un estrato de pared que provee principalmente depuración de oxígeno (donde otro estrato comprende polímero que provee barrera de gas, sin depuración significativa), o como un depurador de espacio de cabeza (completamente encerrado, junto con los contenidos del envase, por una pared del envase). Dichas técnicas son bien conocidas por el experto en el arte.

El período de tiempo durante el cual se mantiene la permeabilidad puede ser extendido mediante el almacenamiento de los artículos en recipientes sellados, o bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, antes del uso con materiales sensibles a oxígeno. Dicho esquema puede ser beneficioso cuando deben almacenarse preformas o rollos de película o lámina durante largos períodos, antes de otras operaciones de conversión de envasado.

En otro aspecto, la invención provee un envase, ya sea rígido, semirrígido, plegable, tapado o flexible, o una combinación de los anteriores, que comprende una pared formada a partir de las composiciones descriptas en esta solicitud. Dichos envases pueden formarse mediante métodos bien conocidos por los expertos en el arte.

Entre las técnicas que pueden emplearse para la elaboración de artículos se encuentran el moldeado en general, el moldeado por inyección, el moldeado por soplo de estiramiento, termoformación, moldeado por soplo de extrusión y (específicamente, para estructuras de múltiples estratos) coextrusión y laminación, usando estratos unidos adhesivos. La orientación, por ejemplo, por medio del moldeado por soplo de estiramiento, del polímero, es especialmente atractiva con poliésteres de ftalato, debido a las ventajas mecánicas conocidas resultantes.

Los artículos específicos incluyen preformas, recipientes y películas para el envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos para

el cuidado personal, donde es necesaria una alta barrera de oxígeno. Ejemplos de recipientes de bebidas para los cuales la presente invención es particularmente útil son botellas para contener jugos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier
5 otra bebida donde el oxígeno afecte en forma nociva el sabor, la fragancia, el comportamiento (a fin de prevenir la degradación de vitaminas) o el color de la bebida. Las composiciones de la presente invención además son particularmente útiles como una lámina para la termoformación
10 de envases rígidos, y como películas para estructuras de envases flexibles. Los envases rígidos incluyen bandejas para alimentos y tapas. Ejemplos de aplicaciones de bandejas de alimentos abarcan bandejas de alimentos horneables duales, o bandejas de alimentos para almacenamiento en frío, tanto en
15 el recipiente de base como en la tapa (ya sea una tapa termoformada, ya sea una película flexible), donde la frescura de los contenidos alimenticios puede decaer con el ingreso de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la elaboración de
20 recipientes para cosméticos y recipientes para productos farmacéuticos o dispositivos médicos.

Las paredes del envase de la presente invención pueden consistir en un solo estrato o en construcciones de múltiples estratos. En algunas realizaciones que utilizan paredes de
25 múltiples estratos, los estratos exterior e interior pueden ser estratos estructurales con uno o más estratos adicionales. Cualquiera de los estratos puede contener el material depurador de oxígeno de esta invención. En algunas realizaciones, los estratos exterior e interior comprenden
30 una poliolefina o un poliéster. En las realizaciones de mayor preferencia, se usa un diseño de un solo estrato. Dicho diseño puede tener ventajas en la simplicidad de elaboración y costos, sin sacrificar la transparencia del polímero base de poliéster.

35 De acuerdo con esta solicitud, los términos "un", "una", "el/la" y similares se refieren tanto al singular como al plural, a menos que el contexto indique claramente lo

contrario. Por ejemplo, "una botella" se refiere a una sola botella o a más de una botella.

Además, conforme a esta solicitud, la descripción de una o más etapas de método no excluye la presencia de etapas de método adicionales, antes o después de las etapas citadas combinadas. Las etapas adicionales también pueden ser etapas intermedias entre las descriptas. Asimismo, se entiende que la denominación de las etapas de proceso o de los ingredientes mediante letras es un medio conveniente para la identificación de actividades o ingredientes separados, y que la denominación de letras citada puede disponerse 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 del rango establecido. Un rango de números incluye expresamente los números menores que los extremos establecidos, y aquellos dentro del rango establecido. Por ejemplo, un rango de 1-3 incluye los números enteros uno, dos y tres, y también, cualquier fracción que se encuentre entre estos números enteros.

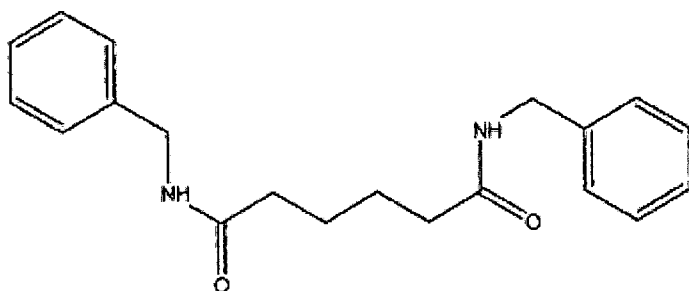
De acuerdo con esta solicitud, una "mezcla madre" se refiere a una mezcla de polímero base, componente orgánico oxidable y metal de transición que será diluida, habitualmente, con por lo menos un polímero base adicional, antes de la formación de un artículo. De este modo, las concentraciones de componente orgánico oxidable y metal de transición serán más altas que en el artículo formado.

De acuerdo con esta solicitud, el término "combinación" incluye la mezcla o reacción de los componentes combinados.

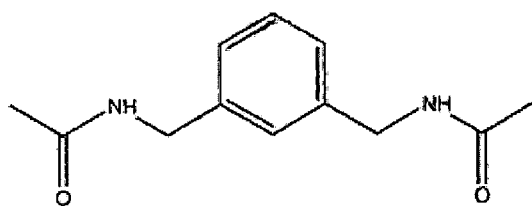
Ejemplos.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no tienen la intención de limitar el alcance de la invención. N,N'-bis(fenilmetil)hexano diamida (denominada Monómero I, CAS Registro Nro.: 25344-24-5) y N,N'-[1,3-fenilenbis(metileno)]bis acetamida (denominada Monómero II,

CAS Registro Nro.: 131711-99-4) fueron preparadas por Sigma Aldrich.



Monómero I



Monómero II

Ejemplo 1.

Se prepararon tiras extruidas usando una extrusora de mesada Killion (con velocidad de salida de extrusora típica entre 3,6-4,5 kg (8-10 lb)/hora), para la evaluación del potencial depurador de oxígeno usando oxy-sense™ para Monómero I y Monómero II. El perfil de temperatura utilizado a través de diferentes zonas de la extrusora fue el típico empleado para PET (aproximadamente 507°C (525°F)). Las películas extruidas se cortaron en tiras finas; se sellaron muestras de aproximadamente 2 g de cada formulación en viales de vidrio de 22 ml, y se almacenaron a temperatura elevada (70°C). El porcentaje de agotamiento de oxígeno dentro de los viales en función del tiempo se controló usando el instrumento comercial oxy-sense™. A continuación se proporcionan diferentes formulaciones y sus respectivos códigos de denominación:

1. PET + 3% 6007 + 100 ppm Co carboxilato polvo
(Código: **T10**)
2. PET + 3% Monómero I + 100 ppm Co carboxilato polvo
(Código: **M-I 3-100**)
3. PET + 3% Monómero I + 200 ppm Co carboxilato polvo

(Código: **M-I 3-200**)

4. PET + 5% Monómero I + 100 ppm Co carboxilato polvo

(Código: **M-I 5-100**)

5. PET + 5% Monómero I + 200 ppm Co carboxilato polvo

5 (Código: **M-I 5-200**)

6. PET + 3% Monómero II + 100 ppm Co carboxilato polvo

(Código: **M-II 3-100**)

7. PET + 3% Monómero II + 200 ppm Co carboxilato polvo

(Código: **M-II 3-200**)

10 8. PET + 5% Monómero II + 100 ppm Co carboxilato polvo

(Código: **M-II 5-100**)

9. PET + 5% Monómero II + 200 ppm Co carboxilato polvo

(Código: **M-II 5-200**)

15 El contenido real de Monómero I y Monómero II y el
contenido de cobalto en las tiras extruidas no se
verificaron. Los gráficos en las Figuras 2 y 3 muestran el
porcentaje de agotamiento de oxígeno en los viales, en
función del tiempo. Puede observarse que mientras el Monómero
I exhibe limitada depuración, algunas de las composiciones de
20 Monómero II depuran tanto como la muestra de control
Monoxbar™ (T10).

Es evidente que el Monómero I y el Monómero II tienen
potencial depurador de oxígeno sobre la base de la
información de oxy-sense™; se llevó a cabo evaluación
25 adicional mediante la fabricación de recipientes soplados
reales.

Ejemplo 2.

Se moldearon por inyección preformas, en una máquina de
moldeado por inyección de PET de 2 cavidades Husky LX160 PET.
30 Las preformas se elaboraron con las siguientes formulaciones:

Heat Wave™ (Voridian) PET + 3% Monómero I + 75 ppm Co
carboxilato polvo

Heat Wave PET + 3% Monómero II + 75 ppm Co carboxilato
polvo

35 Se mezclaron revolviendo PET, Monómero I (en forma de
polvo) y mezcla de cobalto carboxilato (cobalto neodeconato
(Co NDA, CAS # 27253-31-2) y mezcla de cobalto propionato

(CAS # 1560-69-6) con un contenido de metal Co del 20,5%) en una cubeta, y se alimentaron al tanque alimentador de la máquina. La composición final real en la preforma no se verificó. Las botellas se soplaron sobre la unidad de la

5 cavidad Recalentamiento y en la máquina de soplo de laboratorio, a fin de evaluar la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés) y para medición de turbiedad.

Resultados del ensayo en Monómero I.

10 Se soplaron botellas de apróx. 567 g (20 oz) a partir de las preformas, y se almacenaron en condiciones STP antes de la evaluación. Se montaron dos grupos de las botellas vacías en un aparato de medición de penetración de oxígeno -similar al analizador MoCon Oxtran. El primer grupo (A) se montó 2

15 días después de la fabricación, y el segundo grupo (B) se montó 69 días después de la fabricación. Los resultados se exponen en la Figura 4, donde:

A. 2 días después de la fabricación (-◇-)

B. 69 días después de la fabricación (-□-).

20 Resultados del ensayo en Monómero I (Cont.).

Se midió una dispersión de Monómero I en la matriz de PET, usando una técnica SEM convencional empleada para la evaluación de la dispersión de nailon en PET. En la Figura 1, se muestra una comparación de la dispersión para la

25 combinación de Monómero I/PET, frente a la combinación de MXD6 nailon/PET, a una carga nominal del 3%, cada una. Parece que hay significativa compatibilización entre PET y matriz de monómero, en comparación con aquella de la combinación MXD6. Se midió el porcentaje de turbiedad usando el transmisómetro,

30 y se compararon los valores para la botella de la combinación de Monómero I con aquellos para una botella de PET simple.

Los niveles de turbiedad típicos para una formulación de Monoxbar al 3% serían de >15%. Es obvio que ha habido una mejoría significativa en el nivel de turbiedad usando el

35 Monómero I como el material de barrera. La formulación de combinación no es perceptiblemente diferente en la transparencia, comparada con el recipiente de PET simple.

Composición	Turbiedad, % (ASTM D1005)
Combinación 97% PET, 3% MXD6	>15
Combinación 97% PET, 3% Monómero I	2,7
Control 100% PET	3,6

Resultados del ensayo en Monómero II.

Se moldearon preformas usando material de Monómero II al 3% dispuesto sobre la máquina de moldeo Husky, y se soplaron botellas de apróx. 454 g (16 oz) empleando RHBL. Se montaron dos grupos de botellas en un aparato de medición de penetración de oxígeno -similar al analizador MoCon Oxtran, luego de ser almacenadas vacías en condiciones STP. El primer grupo (C) se montó 3 días después de la fabricación, y el segundo grupo (D) se montó 47 días después de la fabricación. Los resultados se exponen en la Figura 5.

Ejemplo 3.

Se elaboraron preformas en una máquina de 2 cavidades Husky LX 160 PET, usando la siguiente formulación: se mezclaron revolviendo Vitiva™ PET + 3% N,N' Bis (fenilmetil)hexano diamida (Monómero I) + 75 ppm Co. Vitiva PET y Monómero I polvo, en una cubeta, y se alimentaron al tanque alimentador de la máquina. Se introdujo Cobalto-NDA disperso en un portador hidrocarburo líquido, empleando una bomba de desplazamiento positivo de marca ColorMatrix. La composición final real en la preforma se verificó efectuando análisis de nitrógeno e ICP ("plasma acoplado inductivamente", por sus siglas en inglés). Se soplaron botellas en una unidad de cavidad de moldeo por soplo de apróx. 454 g (16 oz), usando una máquina Sidel SBO-1. Las botellas se soplaron y se montaron en un aparato de medición de penetración de oxígeno -similar al analizador MoCon Oxtran- 13 días después de la fabricación.

Resultados del ensayo.

El gráfico en la Figura 6 muestra el comportamiento OTR.

Como puede observarse en el gráfico de la Figura 6, se evidencia cierta depuración. A fin de determinar el potencial depurador, las muestras de la pared lateral del recipiente se sellaron en un vial de 20 ml, y se midió la disminución en el porcentaje de oxígeno en función del tiempo, usando oxy-sense. El gráfico en la Figura 7 muestra la disminución en la concentración de oxígeno en función del tiempo, para una combinación de Monómero I al 3% en comparación con una composición de combinación típica de Monoxbar™ MXD6-Co⁺⁺-PET usada por Constar en aplicaciones de envasado.

Resultados del ensayo.

Se midió el contenido de Monómero I llevando a cabo un análisis de nitrógeno (método Leco), mientras que se determinó el contenido de cobalto usando el análisis de espectroscopia por emisión de plasma acoplado inductivamente (ICPES, por sus siglas en inglés). Los resultados fueron los siguientes:

Contenido de diamida: 2,6-2,7%

Contenido de Co: 63-71 ppm.

La disminución en la concentración de oxígeno observada usando el ensayo de vial proporciona evidencia de la capacidad y el potencial de depuración del Monómero I en una construcción de combinación de monoestrato, con PET como la resina base. Además, siguiere posibles influencias de las condiciones de procesamiento sobre la depuración.

Ejemplo 4.

Se efectuaron otros ensayos a fin de evaluar el efecto térmico en la elaboración de preformas en una máquina Arburg (plataforma diferente), a fin de observar el efecto del procesamiento sobre la depuración. Las diferencias entre las máquinas de inyección Husky y Arburg utilizadas para los ensayos se resumen de la siguiente manera:

	Husky	Arburg
Diámetro de rosca	42 mm	25 mm
Unidad de inyección	tipo P	tipo RS
Roldana caliente	Sí	No
# de disparos	12-13	2-3
Tiempo de ciclo	25-26 s	37-39 s
Tiempo de residencia apróx.	250-300 s	80-120 s

Resultados del ensayo.

Se elaboraron las preformas usando la herramienta de preforma de 567 g (20 oz) de 38 g, en una máquina de inyección Arburg de una sola cavidad, de apróx. 70.000 kg (70 ton). Las preformas se prepararon revolviendo para mezclar miniesferas de PET, Monómero I polvo y Cobalto carboxilato polvo. Se usaron las siguientes formulaciones:

- 1. PET + 3% Monómero I + 75 ppm Co
- 2. PET + 5% Monómero I + 75 ppm Co

Las preformas se convirtieron en recipientes de relleno en caliente de apróx. 454 g y apróx. 567 g (16 y 20 oz), y se montaron en un aparato para la medición de la penetración de oxígeno -similar al analizador MoCon Oxtran- 10 días después de ser almacenadas vacías en condiciones STP. Los resultados se muestran en los gráficos de la Figura 8.

La claridad de las botellas producidas fue excelente, donde los resultados de OTR medidos fueron tanto como un orden de magnitud mejores que los ejemplos anteriores, y el período de inducción no fue evidente.

Se midió el contenido de Monómero I, llevando a cabo un análisis de nitrógeno (método Leco), mientras que se determinó el contenido de cobalto usando el análisis de ICPES, para botellas evaluadas en el aparato de penetración de oxígeno. Los resultados fueron los siguientes:

% Monómero	Co (ppm)	OTR (ml/día) Día 7
2,89	72	0,0064
2,66	70	0,0121

4,28	67	0,0011
3,82	56	0,0004

Ejemplo 4.

Resultados del ensayo.

Se efectuó un ensayo de validación mediante la
 5 elaboración de preformas con un contenido de monómero I del
 4%. Como anteriormente, las preformas se fabricaron usando la
 herramienta de preforma de 567 g (20 oz) de 38 g, en una
 máquina de inyección Arburg de una sola cavidad, de apróx.
 70.000 kg (70 ton). Las preformas se prepararon revolviendo
 10 para mezclar miniesferas de PET, Monómero I polvo y Cobalto
 carboxilato polvo. Se usó la siguiente formulación: PET + 4%
 Monómero I + 75 ppm Co.

Se soplaron botellas de apróx. 567 g (20 oz) a partir de
 las preformas, y se almacenaron vacías en condiciones STP
 15 antes del ensayo. Las botellas se soplaron y se montaron en
 un aparato para la medición de la penetración de oxígeno -
 similar al analizador MoCon Oxtran- 25 días más tarde. Los
 resultados se muestran en la Figura 9.

De los ejemplos anteriores, es evidente que el
 20 procesamiento durante el moldeo por inyección (calibración
 de la extrusora, tiempo de residencia, tipo de rosca,
 parámetro de inyección, etc.) tiene una fuerte influencia
 sobre el comportamiento de depuración de oxígeno. A fin de
 comprender el efecto del tiempo de residencia sobre la
 25 descomposición de Monómero I en la extrusora, se efectuó un
 análisis termogravimétrico (TGA). Se colocó un peso de
 muestra conocido en la placa, y la muestra se calentó a una
 velocidad conocida de 10°C/min; se registró la pérdida de
 peso producida. Este experimento se llevó a cabo tanto en
 30 atmósfera de aire como en nitrógeno. Los barridos resultantes
 se muestran en la Figura 10.

Es claro que el material de Monómero I pasará por cierta
 descomposición térmica en las condiciones de la extrusora
 utilizadas típicamente para la elaboración de preformas de
 35 PET. A fin de comprender aun más este hecho, se colocó un

peso conocido de muestra de Monómero I en la placa de muestra, y la muestra se calentó rápidamente (se usó una velocidad de calentamiento de 40°C/min) hasta 280°C. La temperatura de la muestra se mantuvo a 280°C durante un
5 período de 300 segundos (a fin de simular el tiempo de residencia típico en la extrusora), y se registró el barrido TGA resultante. El barrido se reproduce en la Figura 11.

Los resultados obtenidos del analizador termogravimétrico expuestos en los ejemplos anteriores
10 parecen sugerir que el tiempo de residencia afecta de manera negativa el comportamiento de depuración de oxígeno, debido a que el Monómero I sufre parcialmente de descomposición térmica. Esto se correlaciona con el comportamiento de depuración observado con las plataformas de inyección Husky y
15 Arburg.

Ejemplo 5.

Se efectuó un diseño de experimento (DOE, por sus siglas en inglés) en una máquina de inyección de producción, a fin de evaluar el efecto del contenido de monómero I y las
20 condiciones de proceso sobre el comportamiento de las botellas, en particular, la depuración de oxígeno. Se llevó a cabo un experimento factorial de 9 corridas, con 4 factores: contenido de monómero I, contenido de cobalto, temperatura de extrusora y tiempo de ciclo. El trabajo previo había
25 demostrado que el material era sensible a la temperatura de la extrusora y el tiempo de residencia, y el DOE se planificó de manera de estudiar el efecto de los parámetros de procesamiento y cualquier efecto de interacción entre los diferentes factores.

Plan de prueba- Experimento # 1.

Se elaboraron preformas en una máquina Husky XL 300 PET equipada con un molde de preforma de 38 g de 48 cavidades. El material de monómero I se combinó previamente con Cobalto NDA, con disposiciones deseadas, y se alimentó usando un
35 alimentador de polvo adecuado (alimentador K-tron). La matriz del DOE se muestra en la tabla a continuación. Las respuestas medidas fueron la velocidad de transmisión de oxígeno

(Illiop), % oxígeno remanente (oxy-sense), IV y características de cristalización (inicio).

			Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Std	Corrida	Bloque	A:Diamida	B: Contenido Cobalto	C: Temperatura	D: Tiempo Ciclo
				ppm	°C	seg
7	1	Bloque 1	1,5	150	285	27
6	2	Bloque 1	3	50	285	27
1	3	Bloque 1	1,5	50	265	27
8	4	Bloque 1	3	150	285	37
2	5	Bloque 1	3	50	265	37
3	6	Bloque 1	1,5	150	265	37
5	7	Bloque 1	1,5	50	285	37
9	8	Bloque 1	2,25	100	275	32
4	9	Bloque 1	3	150	265	27

Los resultados se analizaron usando un programa estadístico (Stat-Ease). La Figura 12 muestra el porcentaje de oxígeno remanente después del Día 1 usando oxy-sense (velocidad de depuración). El análisis muestra que el incremento del contenido de diamida logra menos oxígeno remanente en el vial (más depuración). Resulta interesante el hecho de que el incremento del contenido de cobalto logre un leve incremento en el oxígeno remanente en el vial (Figura 13). Esto podría indicar la presencia de un nivel óptimo de cobalto entre 50 y 150 ppm, para la mejor depuración.

Las Figuras 14 y 15 a continuación muestran el efecto del contenido de diamida y las temperaturas de la extrusora sobre la cantidad de oxígeno remanente en el vial, luego de 7 días (capacidad de depuración). El incremento del contenido de diamida logra mayor capacidad de depuración. Es interesante el hecho de que las temperaturas más altas de la extrusora muestran una leve reducción en el porcentaje de oxígeno remanente en el vial. Esto podría deberse potencialmente a que parte del material de diamida ya ha reaccionado en la extrusora, y se obtenga menos material

disponible para la depuración después de la fabricación de la botella.

Las botellas también se montaron en Illiop a fin de obtener mediciones de velocidad de transmisión de oxígeno real (ml/pkg/día), y se ingresaron en el programa informático del DOE, para el análisis. Hubo efectos de interacción entre el contenido de diamida, las temperaturas de la extrusora y el tiempo de ciclo de inyección. En las Figuras 16 y 17 se exponen los trazos de efectos de las interacciones.

Puede observarse que tanto el aumento de la temperatura de la extrusora como el tiempo de ciclo (tiempo de residencia) logran mayor OTR (menos depuración eficaz). Nuevamente, esto parece indicar que parte del material ya ha reaccionado en la extrusora, y que, en realidad, hay menos material disponible para la depuración después de la fabricación de la botella.

A fin de comprender el comportamiento de depuración de oxígeno durante un tiempo prolongado, se montaron botellas de la Corrida # 8 (2,25%) y la Corrida # 9 (3,0%) en el Illiop, con intervalos de tiempo regulares, y se controló el comportamiento de depuración de oxígeno (Figura 18).

Plan de prueba- Experimento # 2.

Con el objetivo de entender el efecto del tipo de PET (PET-1 es PET tipo 1; PET-2 es PET tipo 2; y PET-3 es PET tipo 3) sobre la depuración, se elaboraron botellas con las siguientes formulaciones:

PET-1 + 2,5% monómero I + 75 ppm Co @ 270°C temperatura de extrusora;

PET-1 + 2,5% monómero I + 75 ppm Co @ 290°C temperatura de extrusora;

PET-2 + 2,5% monómero I + 75 ppm Co @ 280°C temperatura de extrusora;

PET-3 + 2,5% monómero I + 75 ppm Co @ 280°C temperatura de extrusora;

PET-1: resina de copolímero de alto CHDM con UVI/escasos aditivos de recalentamiento;

PET-2: copolímero modificado con IPA, sin UVI/aditivos de recalentamiento;

PET-3: copolímero modificado con CHDM con altas cantidades de aditivo de recalentamiento.

- 5 Se cortaron muestras de la pared lateral de la botella y se sellaron en viales de 20 ml; se evaluó el comportamiento de depuración usando oxy-sense (Figura 19). Es claro que es importante la apropiada selección de PET para el logro del
- 10 ser el PET preferido de elección en el optimizado comportamiento para una formulación determinada.

Todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones descriptas en esta solicitud se incorporan a modo de referencia, en su totalidad.

15

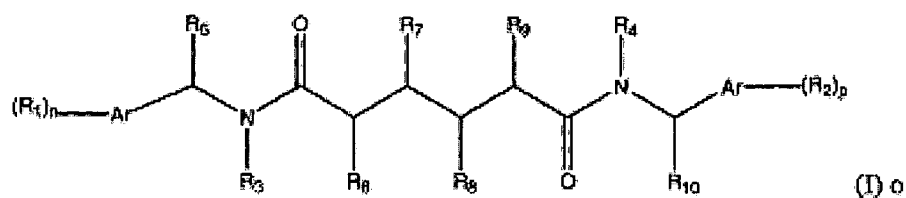
Se reivindican:

1. Una composición que comprende:

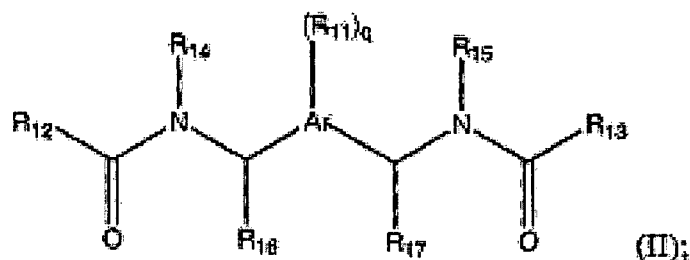
(a) por lo menos un polímero base;

5 (b) por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

10 E es:



15



20

L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I), o donde R₁₂ o R₁₃ de la estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

30 Ar es arilo o heteroarilo;

R₁, R₂ y R₁₁ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, ariloxi C₆-C₂₀, hidroxilo, alquenilo C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, -C(=O)H, L, o dos grupos R₁ o dos grupos R₂ pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O;

35

R₃, R₄, R₁₄ y R₁₅ son, de manera independiente, H;

R₅ a R₁₀, y R₁₆ y R₁₇ son, de manera independiente, H o alquilo C₁-C₃;

R₁₂ y R₁₃ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₆ o L;

5 R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

R₁₉ y R₂₀ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son, de manera independiente, alquilo C₁-C₆;

10 R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son, de manera independiente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

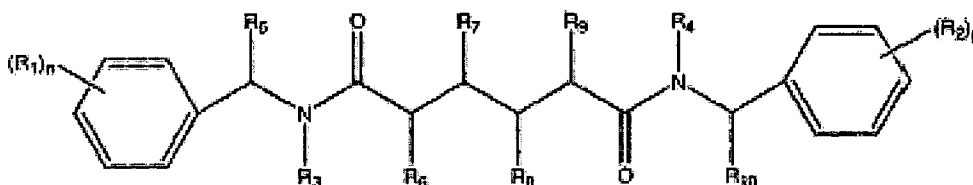
q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

15 t y u son, de manera independiente, 1 ó 2; y

(c) por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde el metal se presenta en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm.

2. La composición de la reivindicación 1, que tiene la
20 fórmula:



25

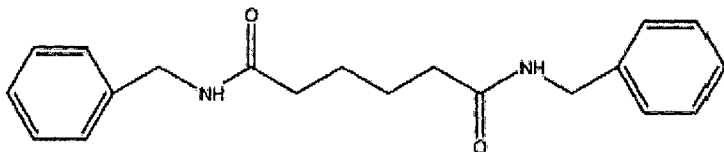
3. La composición de la reivindicación 2, donde n y p son, de manera independiente, 0; 1 ó 2, y R₁ y R₂ son, de
30 manera independiente, H, alquilo C₁-C₄, hidroxilo, alcoxi C₁-C₃ o carbohidrato.

4. La composición de la reivindicación 3, donde R₁ y R₂, de modo independiente, son H, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi o glucosa.

35 5. La composición de la reivindicación 3, donde R₅ a R₁₀ son H.

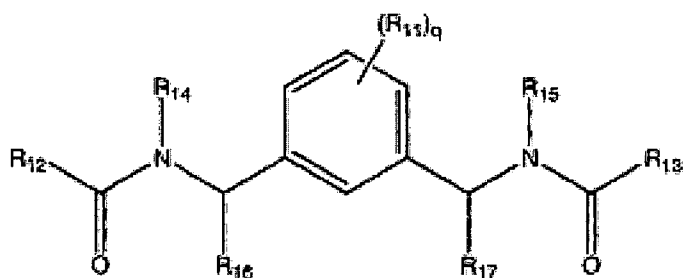
6. La composición de la reivindicación 5, donde R_1 y R_2 son, de manera independiente, H.

7. La composición de la reivindicación 1, que tiene la fórmula:



5

8. La composición de la reivindicación 1, que tiene la fórmula:



10

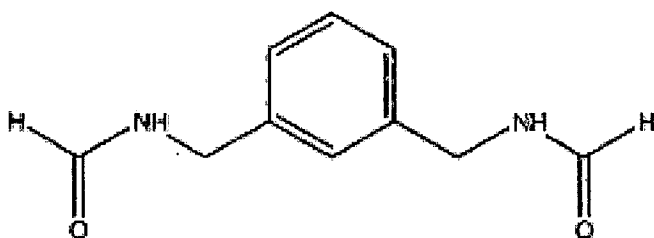
15

9. La composición de la reivindicación 8, donde R_{16} y R_{17} son H.

10. La composición de la reivindicación 8, donde cada R_{11} es independientemente H, alquilo C_1-C_4 , hidroxilo o alcoxi C_1-C_3 , o carbohidrato.

11. La composición de la reivindicación 10, donde cada R_{11} es independientemente H, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi o etoxi.

12. El compuesto de la reivindicación 1, que tiene la fórmula:



30

13. La composición de la reivindicación 1, donde el metal o los metales de transición son cobalto.

14. La composición de la reivindicación 13, donde el metal o los metales de transición además comprenden zinc.

15. La composición de la reivindicación 1, donde el polímero base comprende un polímero de poliéster.

5 16. La composición de la reivindicación 15, donde el polímero de poliéster es polietilentereftalato.

17. La composición de la reivindicación 1, donde el componente orgánico oxidable se presenta en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso,
10 sobre la base del peso de la composición.

18. La composición de la reivindicación 1, donde el componente orgánico oxidable se presenta en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición.

15 19. La composición de la reivindicación 1, donde el componente orgánico oxidable se presenta en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición.

20. La composición de la reivindicación 1, donde la
20 concentración del metal de transición es 30 a 150 ppm.

21. Un material depurador de oxígeno adecuado para el uso en una pared de barrera, cuyos productos de descomposición oxidativa comprenden uno o más aldehídos que son toxicológicamente inocuos.

25 22. El material de la reivindicación 21, donde los aldehídos comprenden por lo menos uno de: benzaldehído, vainillina, 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metilbenzalaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído, sal
30 sódica de ácido 4-hidroxibenzaldehído-3-sulfónico, (1,1'-bifenil)-4-carboxaldehído, 2-metoxibenzaldehído 4-nitrofenilhidrazona, 3,4,5-triacetoxibenzaldehído, 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 3-benzoxi-4-metoxibenzaldehído, sal
sódica de ácido 2-formilbencenosulfónico, 4-dodecilo-
35 xibenzaldehído, sal sódica de ácido benzaldehído-p-sulfónico, 3-benzoxibenzaldehído, 3-fenoxibenzaldehído, 5-nitrovainillina, etilvainillina beta-D-glucopiranosida, 1,4-benzodioxan-6-carboxaldehído, 3,4-didecilo-
xibenzaldehído, 4-

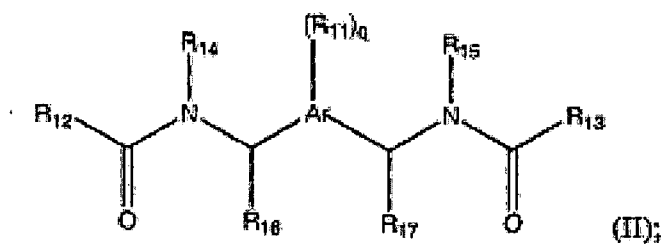
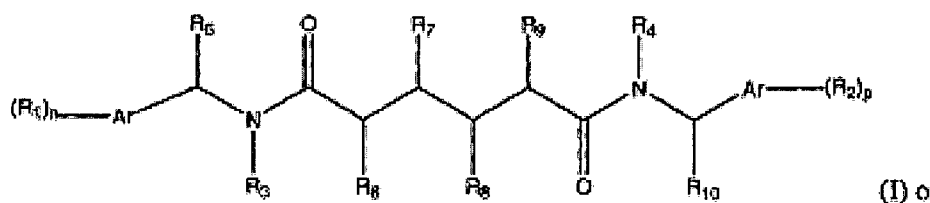
benciloxi-3-metoxibenzaldehído, N-etil-N-hidroxietil-2-metil-4-aminobenzaldehído, 2,4-dinitrobenzaldehído, sal sódica de ácido 4-metoxibenzaldehído-3-sulfónico, 4-benciloxibenzaldehído, 4-(4-nitrobenciloxi)benzaldehído, 4-octilbenzaldehído, 2-hexiloxibenzaldehído, 3,4-didodeciloxibenzaldehído, 3,4-dioctiloxibenzaldehído, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzaldehído y 3-(4-ter-butilfenoxi)benzaldehído.

23. El material de la reivindicación 21, donde los aldehídos comprenden benzaldehído.

24. Una pared de un envase que comprende por lo menos un estrato, donde el estrato comprende una composición, donde la composición comprende:

- (a) por lo menos un polímero base;
- (b) por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es:



L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}-NHR_{25}-NH-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I), o donde R₁₂ o R₁₃ de la estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

5 R₁, R₂ y R₁₁ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, ariloxi C₆-C₂₀, hidroxí, alquenilo C₂-C₆, NR₁₉R₂₀, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, -C(=O)H, L, o dos grupos R₁ o dos grupos R₂ pueden formar un grupo de la fórmula -O-R₁₈-O;

R₃, R₄, R₁₄ y R₁₅ son, de manera independiente, H;

10 R₅ a R₁₀, y R₁₆ y R₁₇ son, de manera independiente, H o alquilo C₁-C₃;

R₁₂ y R₁₃ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₆ o L;

R₁₈ es alquilo C₂-C₆;

15 R₁₉ y R₂₀ son, de manera independiente, H, alquilo C₁-C₆, o arilo C₆-C₂₀;

R₂₁ y R₂₄ son, de manera independiente, alquilo C₁-C₆;

R₂₂, R₂₃, R₂₅ y R₂₆ son, de manera independiente, alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₀;

20 n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

t y u son, de manera independiente, 1 ó 2; y

25 (c) por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde el metal se presenta en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm.

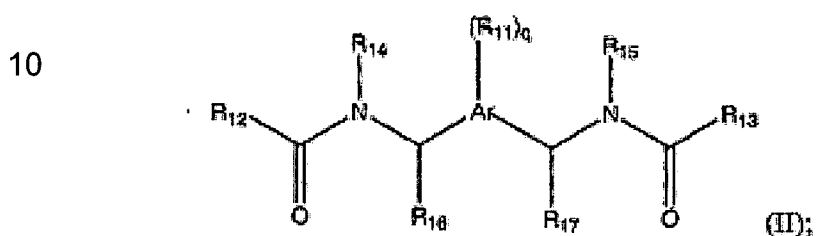
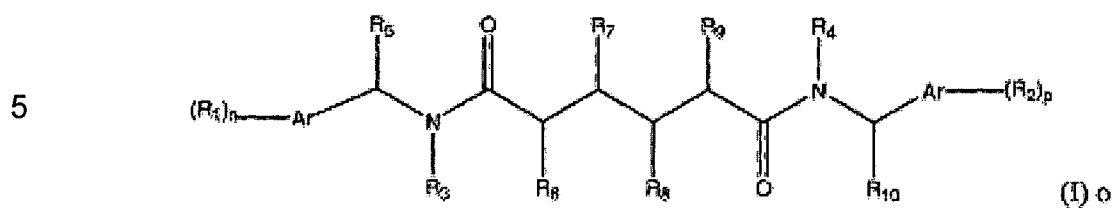
25. Un proceso para la elaboración de un artículo, que comprende:

30 (a) la formación de una fusión, mediante la combinación de los siguientes ingredientes en una zona de procesamiento en fundido:

-por lo menos un polímero base;

35 -por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es:



15 L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I), o donde R_{12} o R_{13} de la estructura (II) es L;

20 x es 0; 1 ó 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

R_1 , R_2 y R_{11} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , ariloxi C_6-C_{20} , hidroxilo, alquenilo C_2-C_6 , $NR_{19}R_{20}$, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, $-C(=O)H$, L, o dos grupos R_1 o dos grupos R_2 pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$;

R_3 , R_4 , R_{14} y R_{15} son, de manera independiente, H;

R_5 a R_{10} , y R_{16} y R_{17} son, de manera independiente, H o alquilo C_1-C_3 ;

30 R_{12} y R_{13} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_6 o L;

R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

R_{19} y R_{20} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , o arilo C_6-C_{20} ;

35 R_{21} y R_{24} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 ;

R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

5 t y u son, de manera independiente, 1 ó 2;

(b) la formación de un artículo, a partir de la fusión.

26. Un método para el envasado de un material sensible al oxígeno, que comprende:

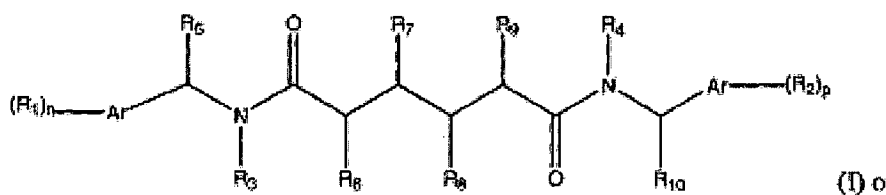
(a) la preparación de un envase que tiene una pared que
10 consiste en por lo menos un estrato, donde al menos uno de los estratos comprende una composición, donde la composición comprende:

-por lo menos un polímero base;

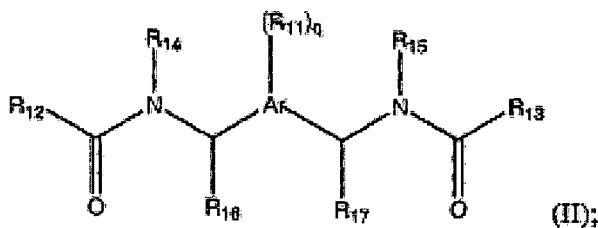
-por lo menos un componente orgánico oxidable no
15 polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula E-(L-E)_x donde:

E es:

20



25



30

L es un grupo de unión de la fórmula -(O-R₂₁)_z-O-,
-(NH-R₂₁)_z-NH-, -(NH-C(=O)R₂₂)_t-NH-, -NH-R₂₅-NH(C(=O)R₂₆NHR₂₅NH)_u-,
-(O-R₂₃-O-R₂₄-C(=O)_s-O- donde L está unido a un átomo de
35 carbono de Ar en la estructura (I), o donde R₁₂ o R₁₃ de la estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

Ar es arilo o heteroarilo;

5 R_1 , R_2 y R_{11} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , ariloxi C_6-C_{20} , hidroxi, alquenido C_2-C_6 , $NR_{19}R_{20}$, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, $-C(=O)H$, L, o dos grupos R_1 o dos grupos R_2 pueden formar un grupo de la fórmula $-O-R_{18}-O$;

R_3 , R_4 , R_{14} y R_{15} son, de manera independiente, H;

R_5 a R_{10} , y R_{16} y R_{17} son, de manera independiente, H o alquilo C_1-C_3 ;

10 R_{12} y R_{13} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_6 o L;

R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

R_{19} y R_{20} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , o arilo C_6-C_{20} ;

15 R_{21} y R_{24} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 ;

R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

20 q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

t y u son, de manera independiente, 1 ó 2; y

25 -por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, presente en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;

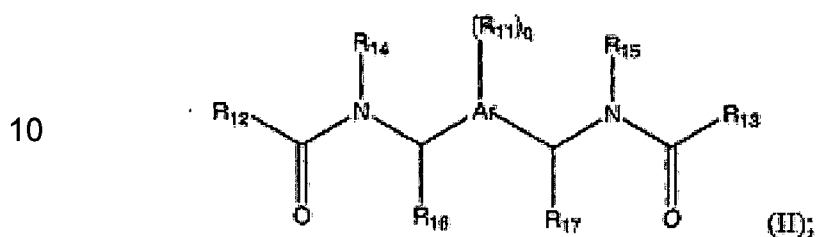
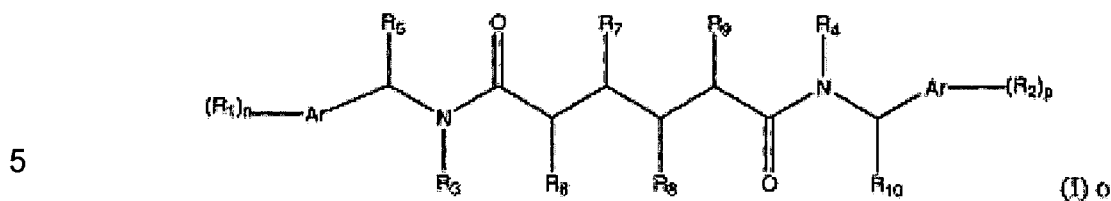
(b) la introducción del material sensible al oxígeno dentro del envase; y

(c) el cierre del envase.

27. Un método para la producción de un material de envasado que tiene una pared con propiedades de barrera de oxígeno, que comprende:

30 (a) la provisión de una mezcla polimérica que comprende por lo menos un polímero base que contiene por lo menos un componente orgánico oxidable no polimérico, presente en una cantidad de aproximadamente 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y donde el componente comprende por lo menos un compuesto de la fórmula $E-(L-E)_x$ donde:

E es:



15 L es un grupo de unión de la fórmula $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$ donde L está unido a un átomo de carbono de Ar en la estructura (I), o donde R_{12} o R_{13} de la estructura (II) es L;

x es 0; 1 ó 2;

20 Ar es arilo o heteroarilo;

R_1 , R_2 y R_{11} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , ariloxi C_6-C_{20} , hidroxilo, alqueno C_2-C_6 , $NR_{19}R_{20}$, acetilo, nitro, glicerilo, carbohidrato, $-C(=O)H$, L, o dos grupos R_1 o dos grupos R_2 pueden formar un grupo de la

25 fórmula $-O-R_{18}-O$;

R_3 , R_4 , R_{14} y R_{15} son, de manera independiente, H;

R_5 a R_{10} , y R_{16} y R_{17} son, de manera independiente, H o alquilo C_1-C_3 ;

R_{12} y R_{13} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_6 o L;

30

R_{18} es alquilo C_2-C_6 ;

R_{19} y R_{20} son, de manera independiente, H, alquilo C_1-C_6 , o arilo C_6-C_{20} ;

R_{21} y R_{24} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 ;

35 R_{22} , R_{23} , R_{25} y R_{26} son, de manera independiente, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} ;

n y p son, de manera independiente, 0, o un número entero de 1 a 5;

q es 0 o un número entero de 1 a 4;

s y z son, de manera independiente, 1; 2 ó 3;

5 t y u son, de manera independiente, 1 ó 2;

donde la mezcla polimérica comprende por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, donde el metal se presenta en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm;

10 (b) la formación de una pared con la mezcla polimérica de la etapa (a); y

(c) la formación de un recipiente que comprende la pared.

15

Resumen:

La presente invención se relaciona con una composición que comprende un polímero base, por lo menos un compuesto de la
5 fórmula $E-(L-E)_x$ donde E es de la fórmula (I) o de la fórmula (II) y L es un grupo de unión, y por lo menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo. La invención además se relaciona con envases que contienen paredes que comprenden dichas composiciones; con métodos para la
10 formación de dichos envases, y con métodos para el envasado de un ítem sensible al oxígeno, dentro de dicho envase.

Figura 2

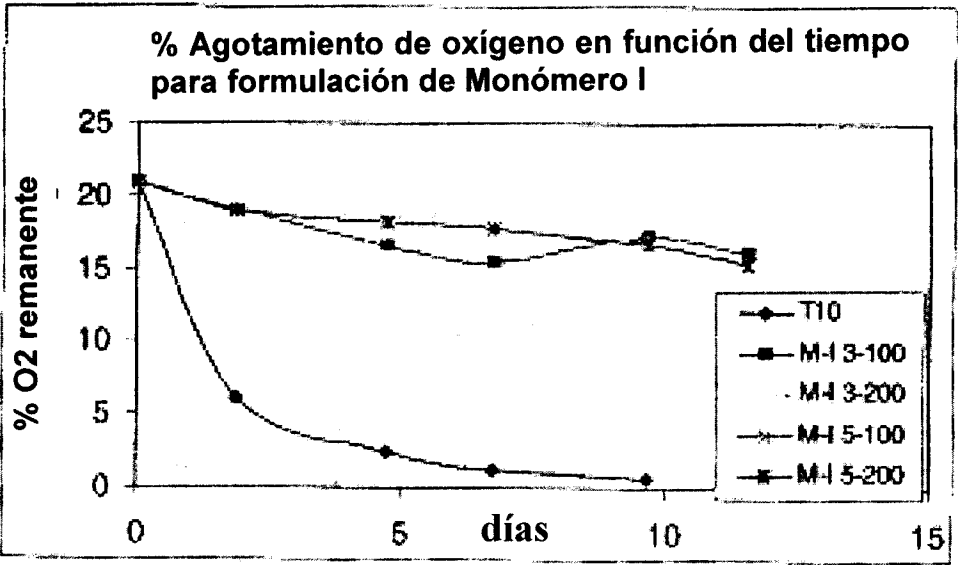


Figura 3

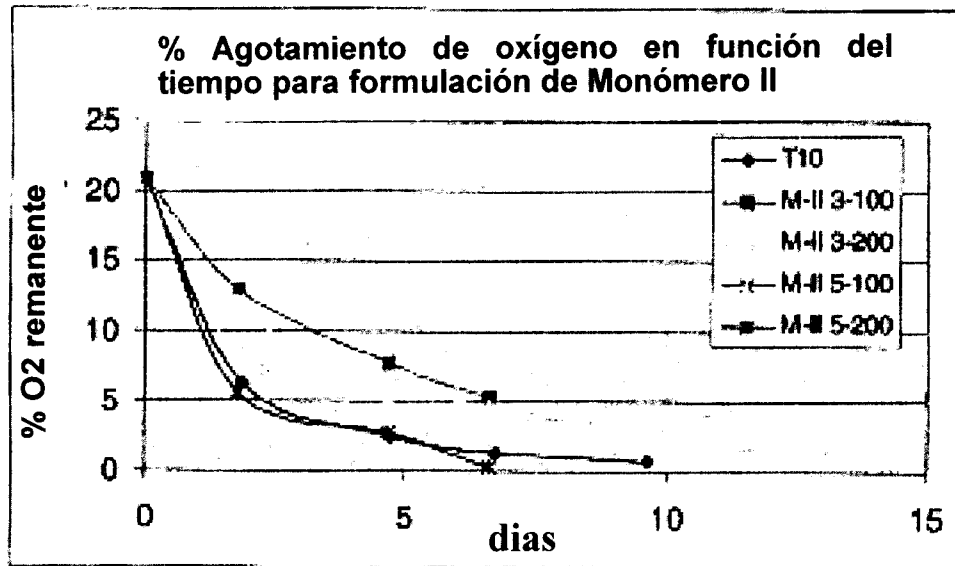


Figura 4

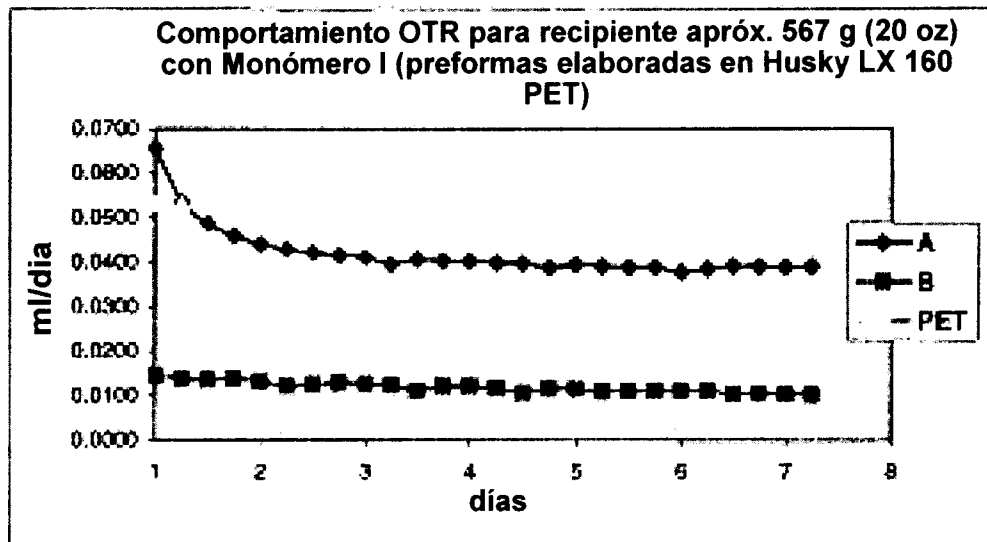


Figura 5

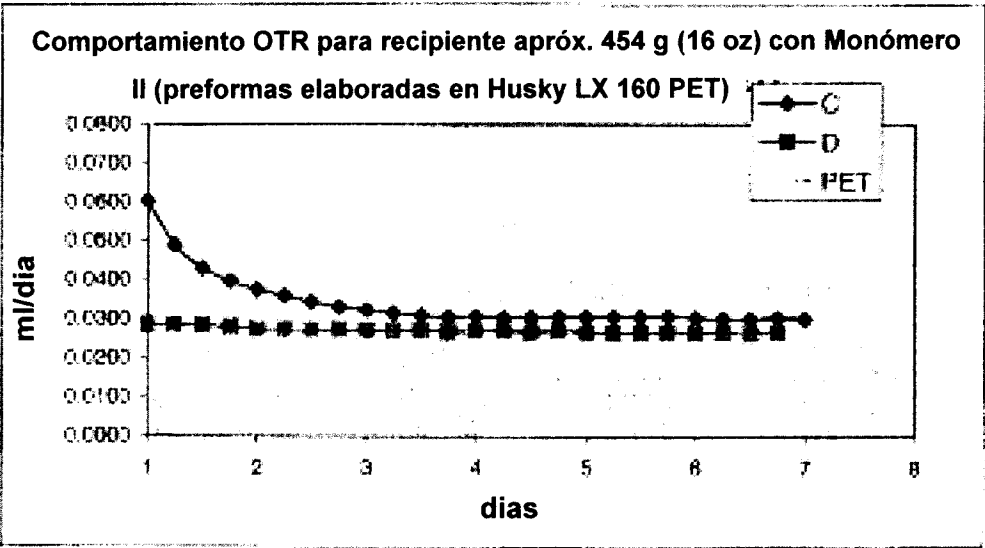


Figura 6

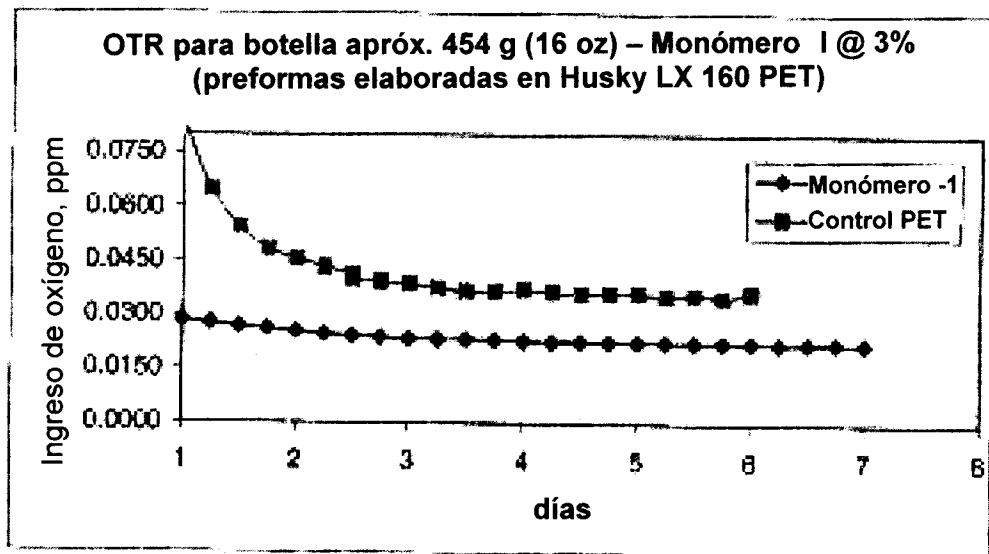


Figura 7

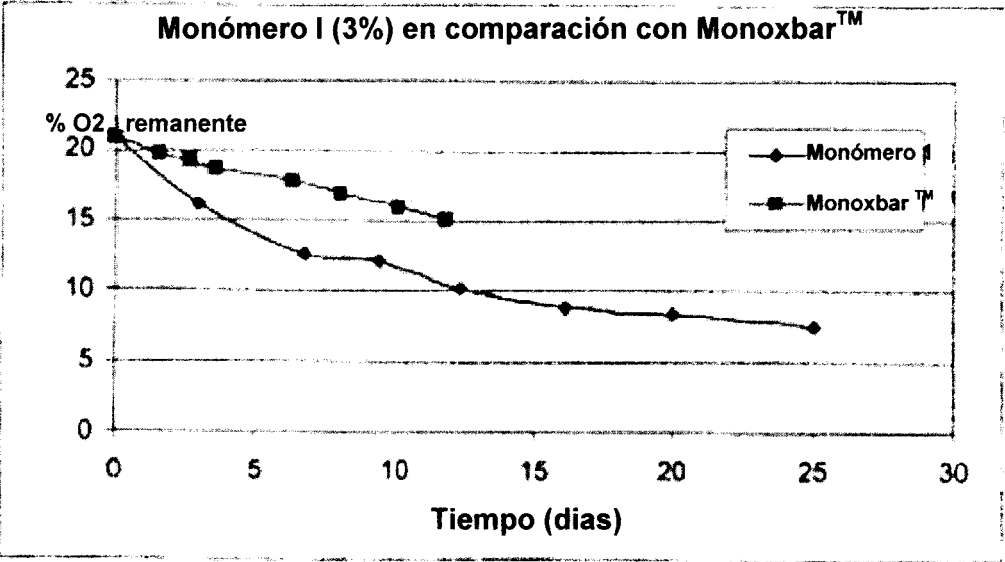
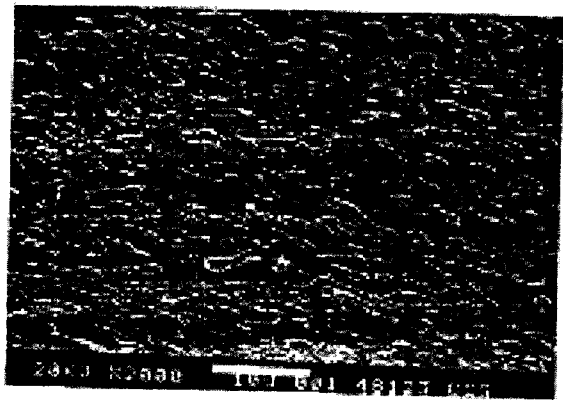
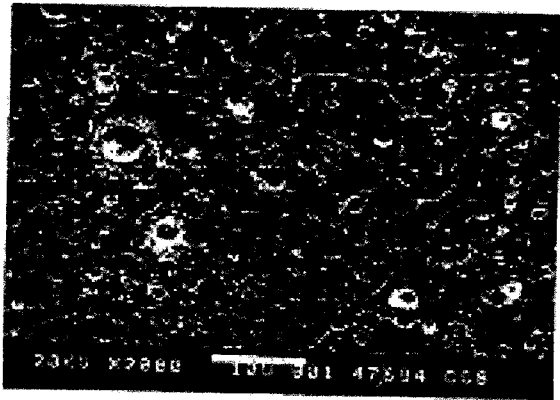


Figura 1

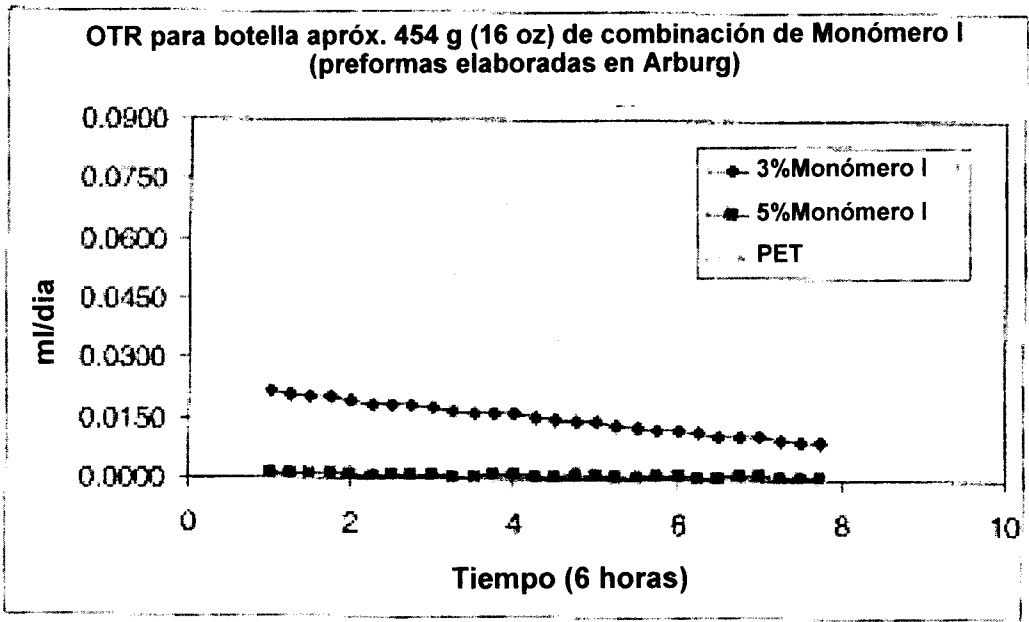


3% Monómero



3% Nailon

Figura 8



9/19

Figura 9

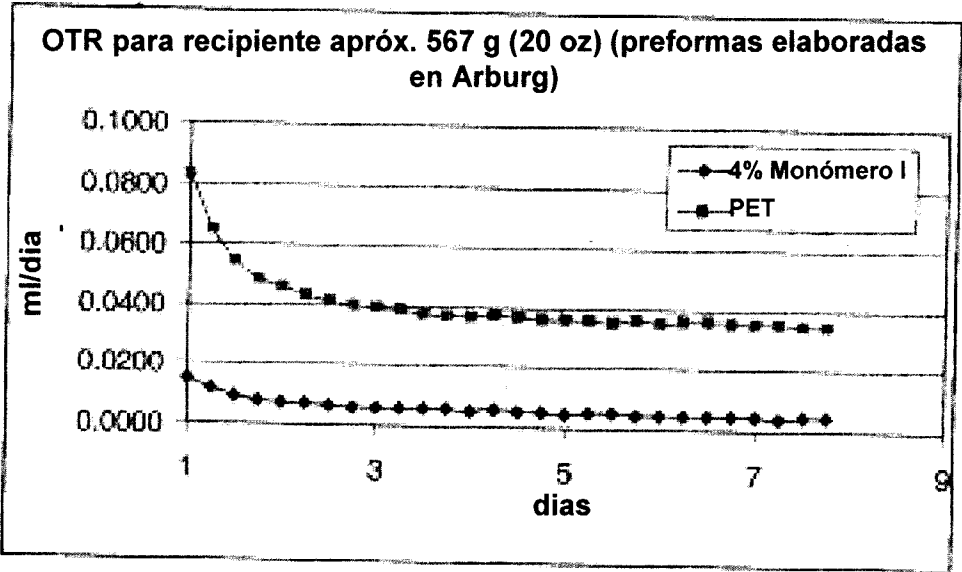


Figura 10

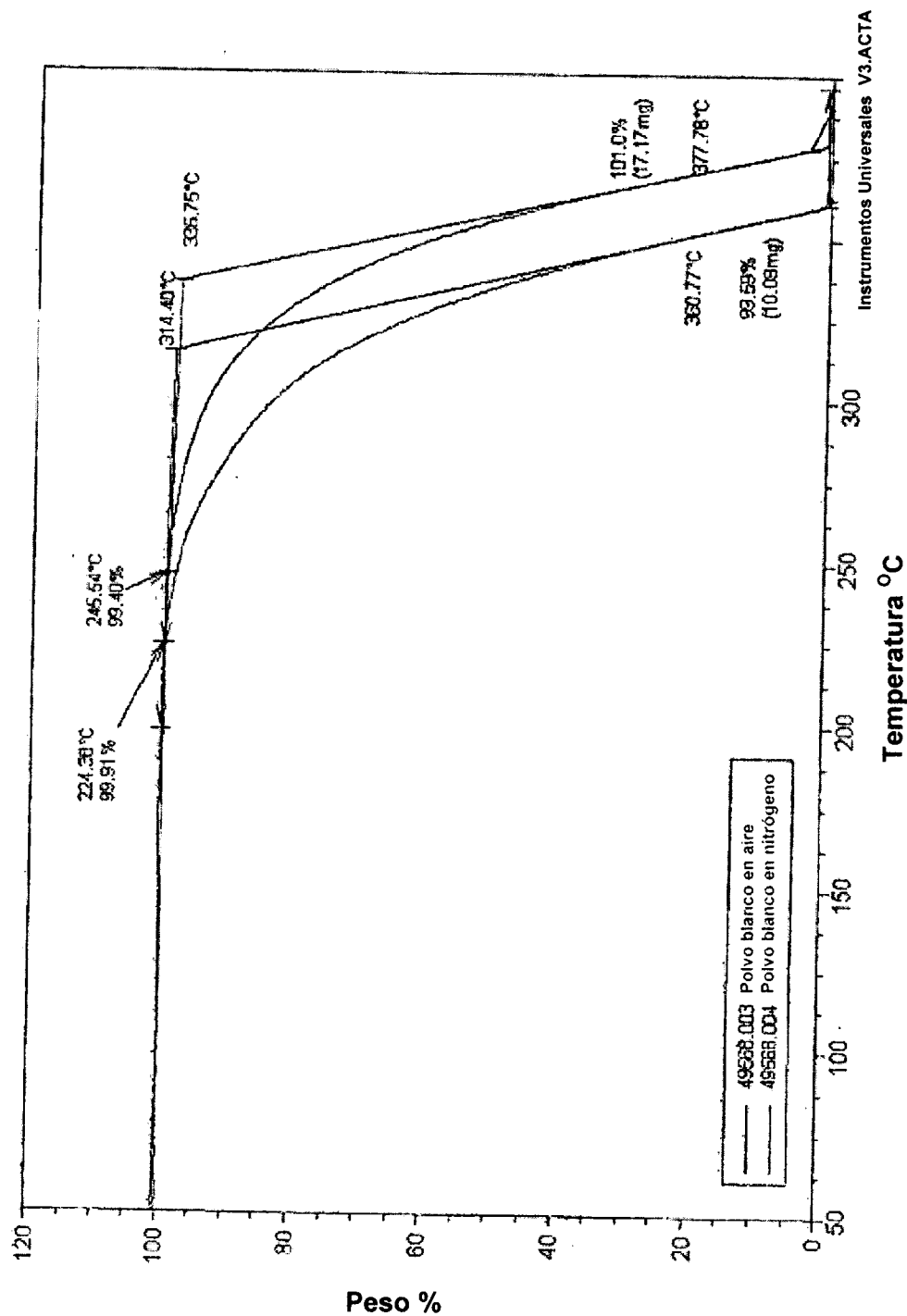


Figura 11

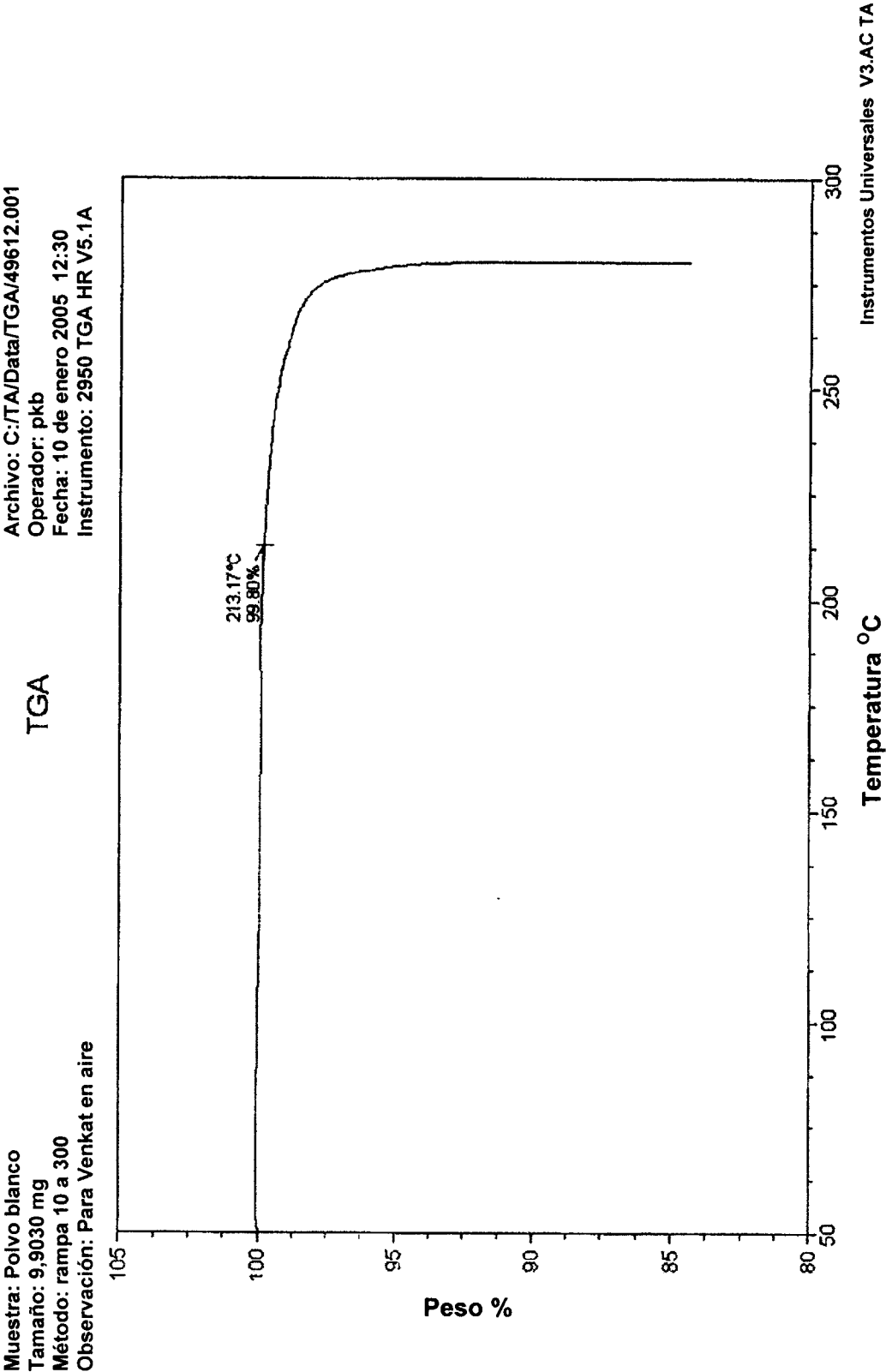


Figura 12

12/19

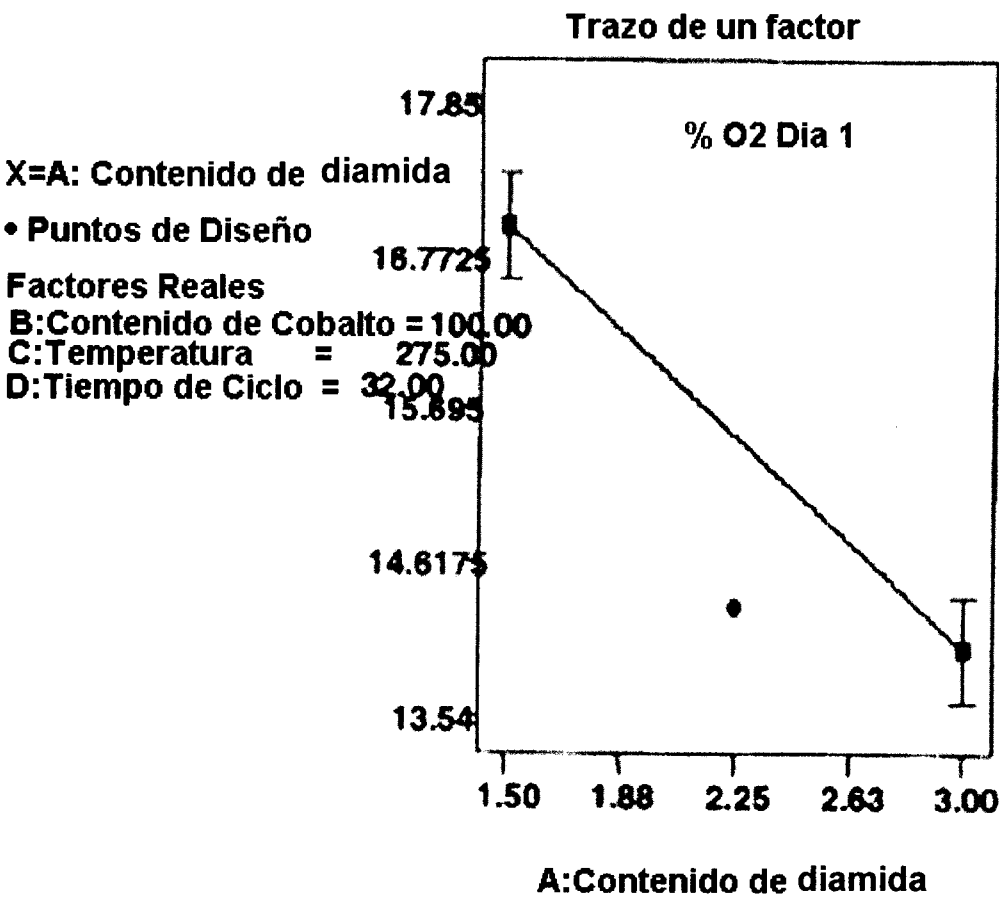


Figura 13

13/19

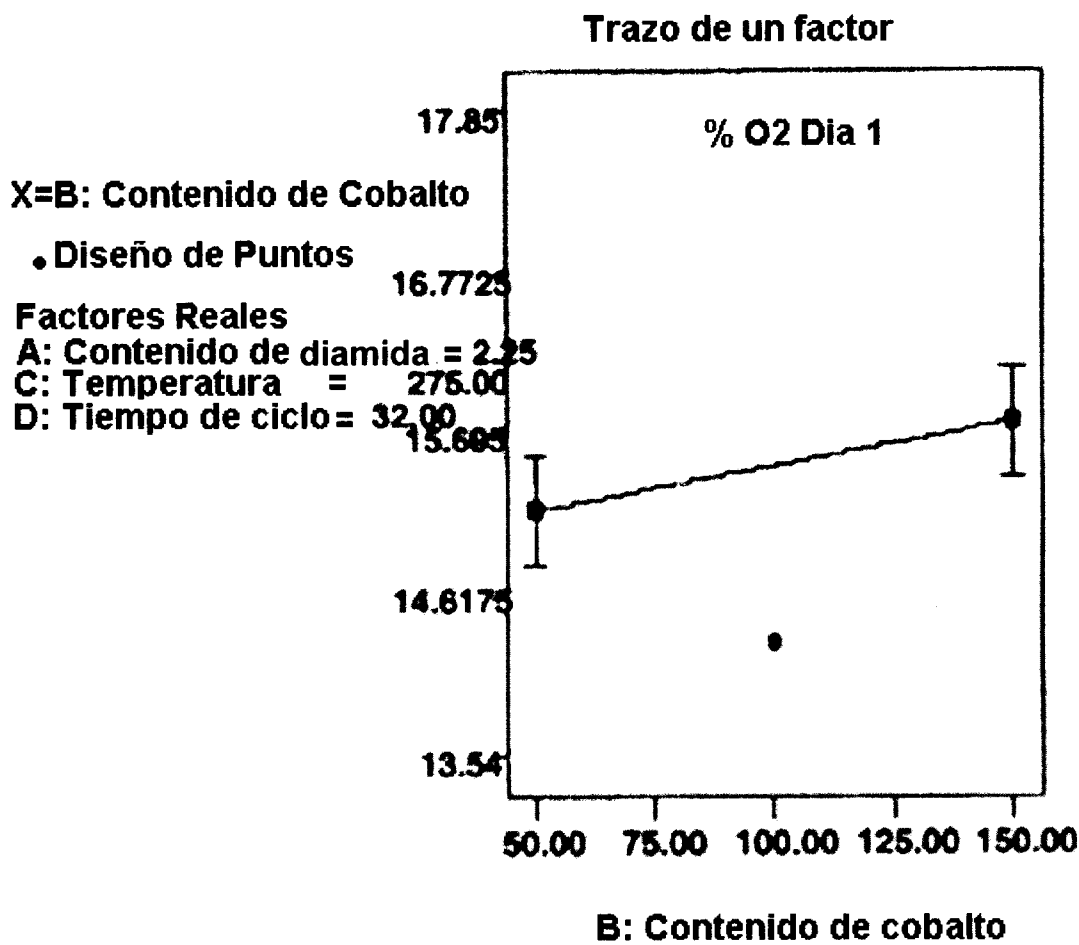


Figura 14

14/19

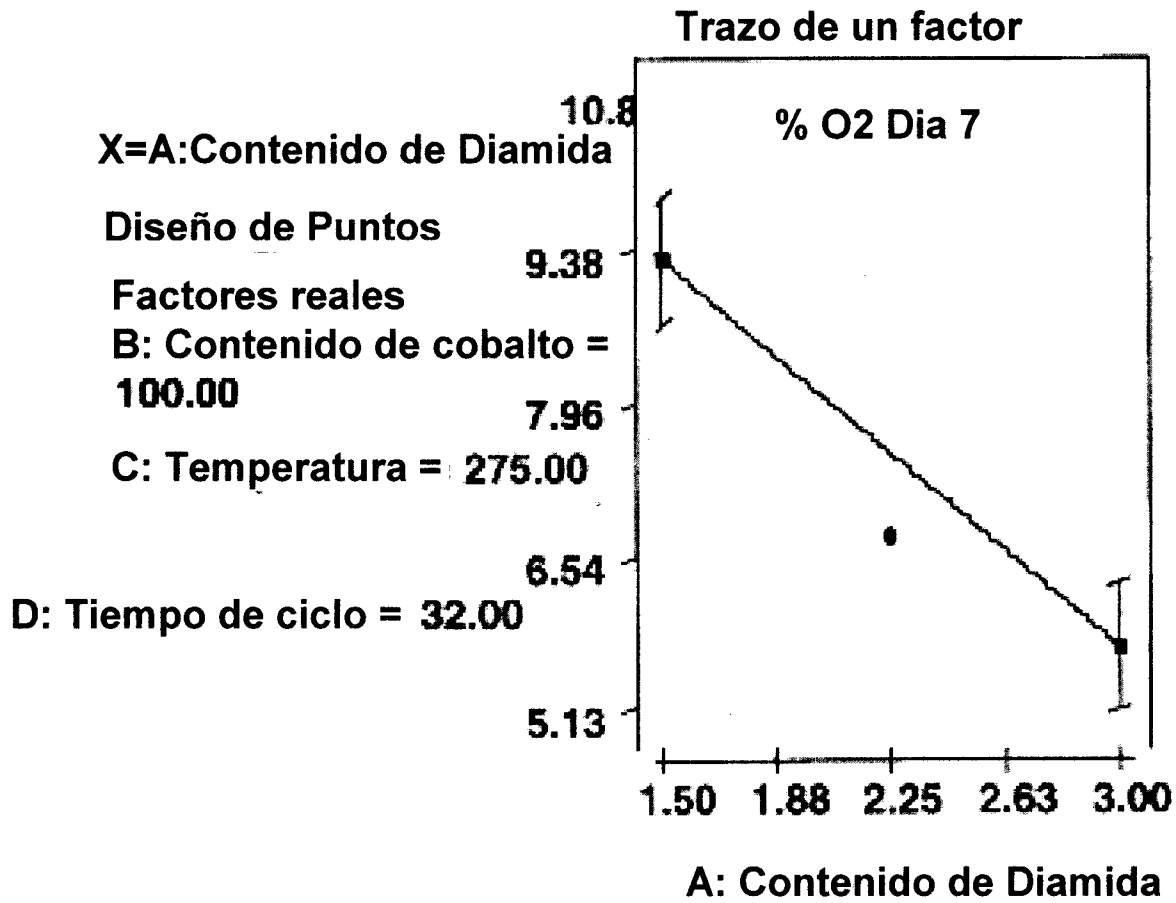


Figura 15

15/19

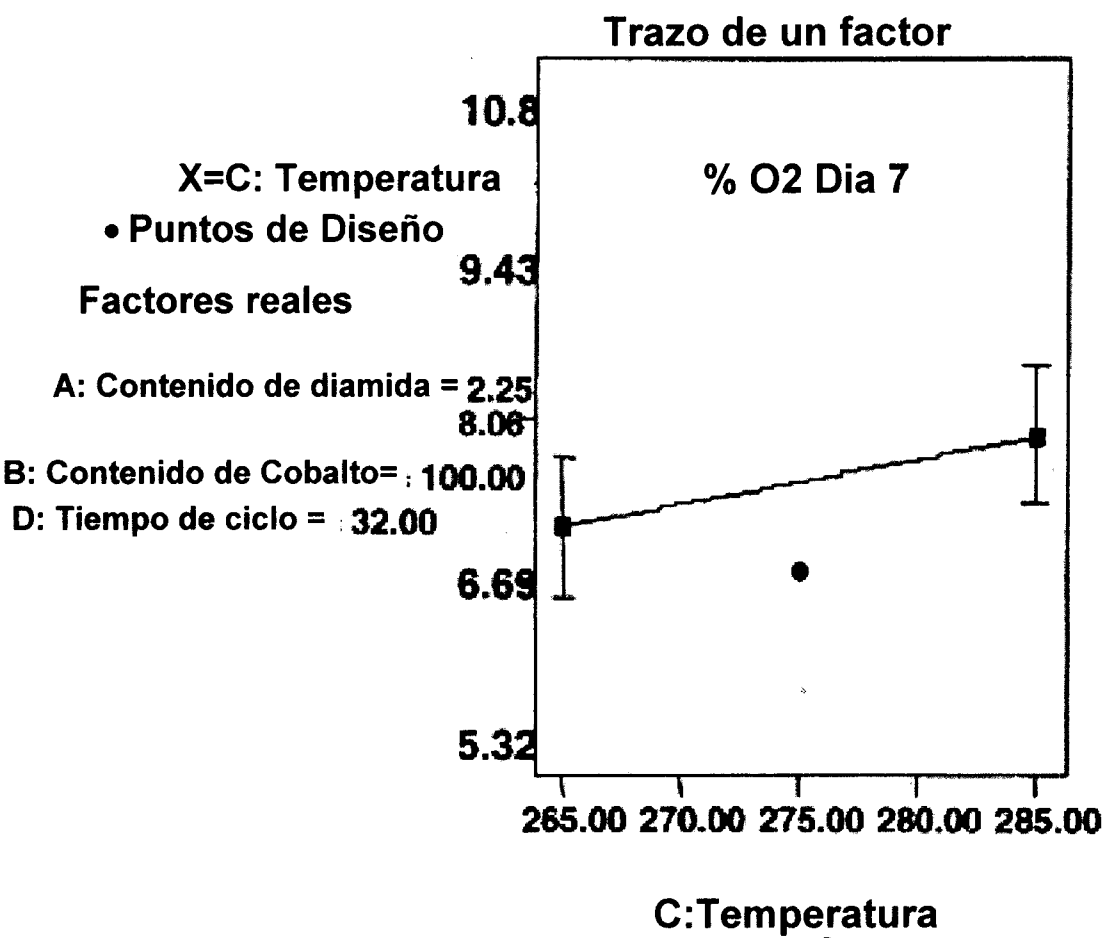


Figura 16

16/19

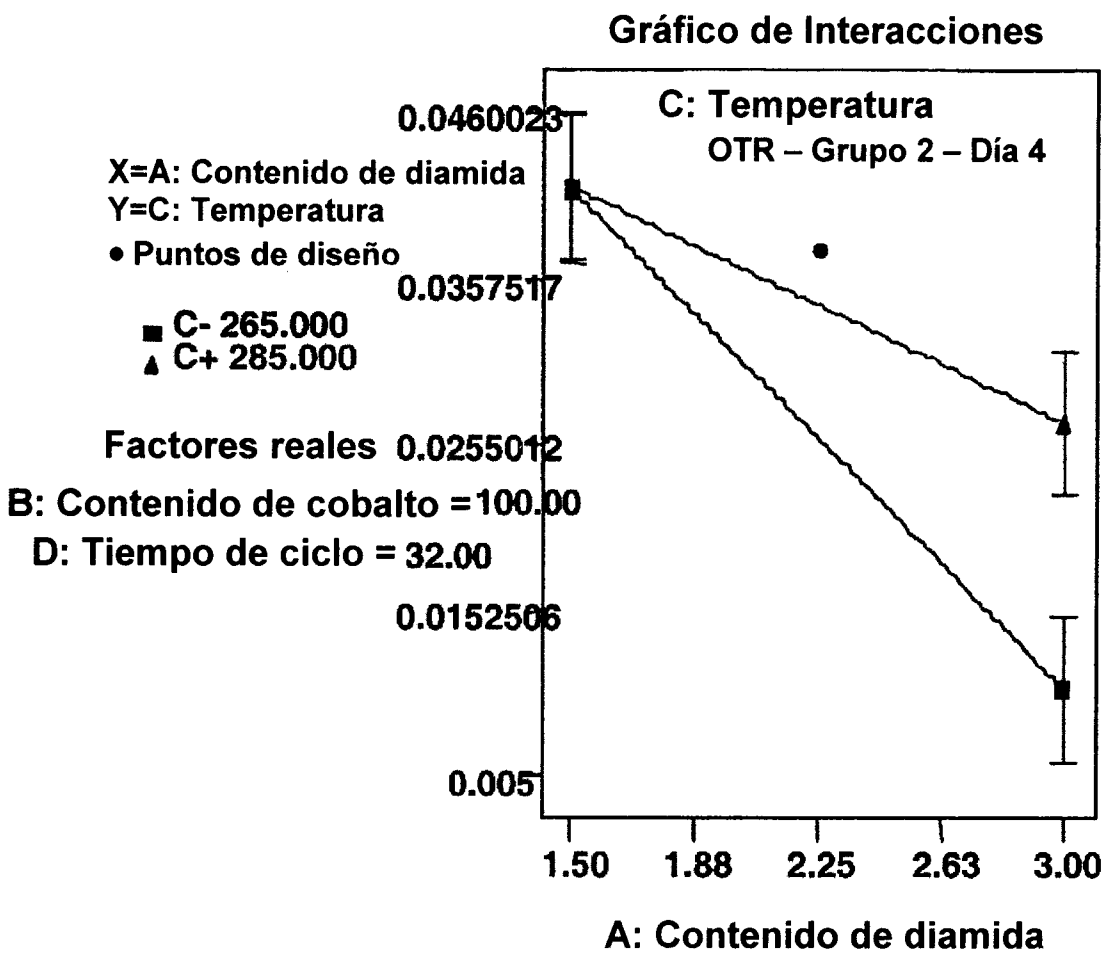


Figura 17

17/19

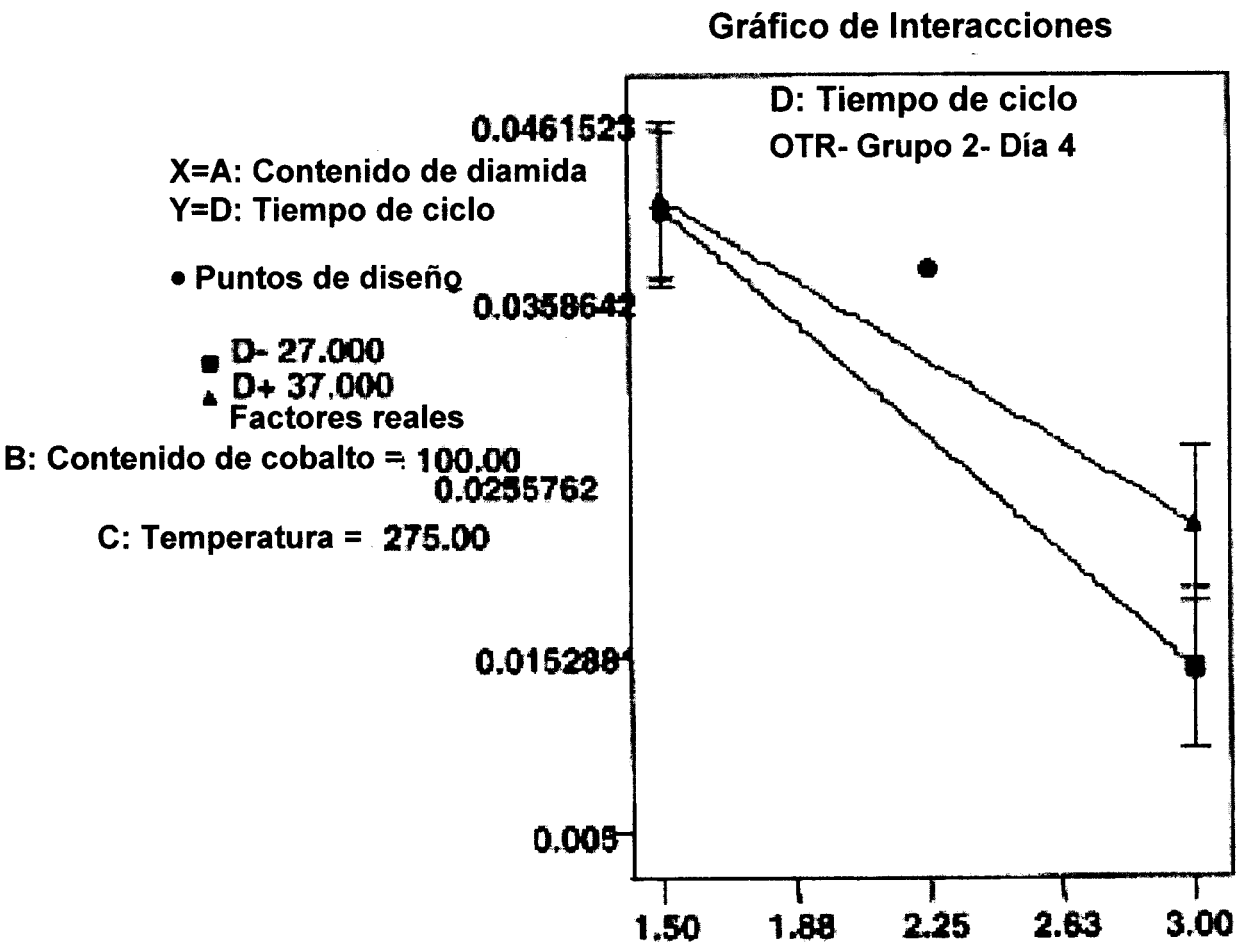


Figura 18

18/19

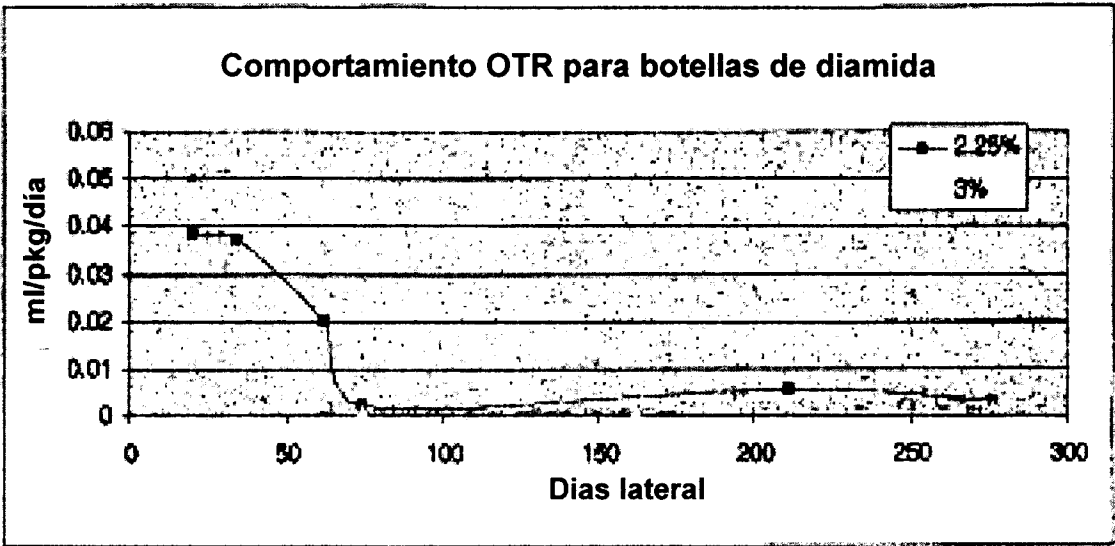
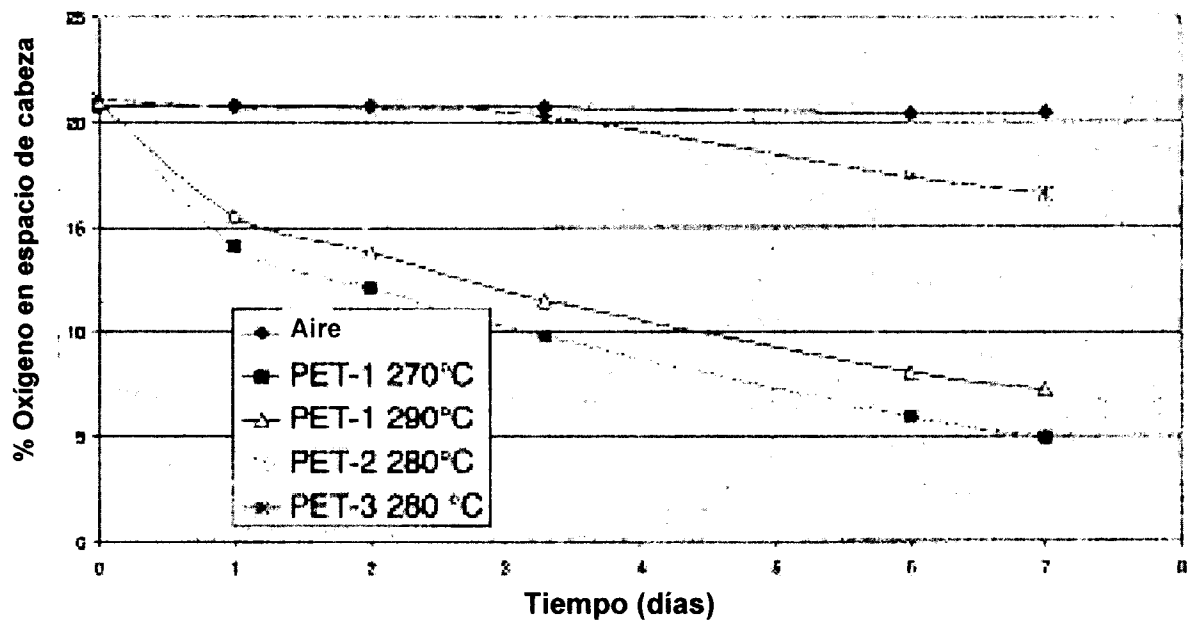
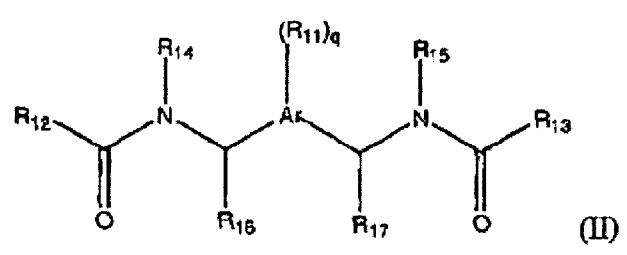
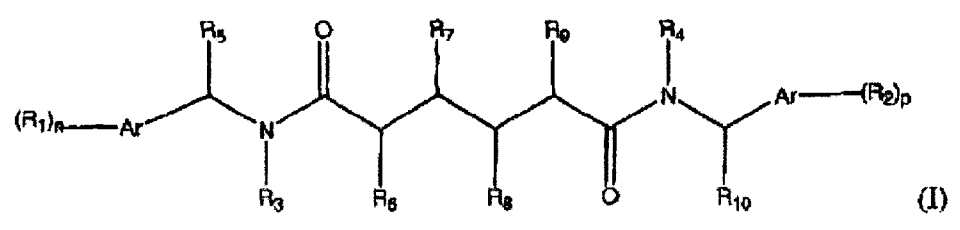
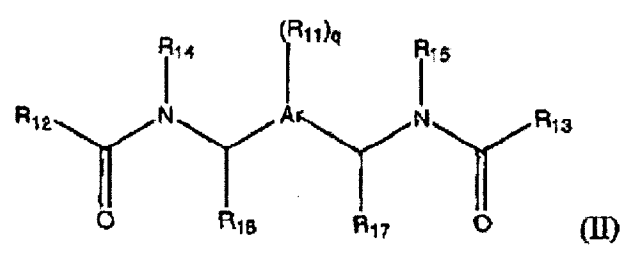
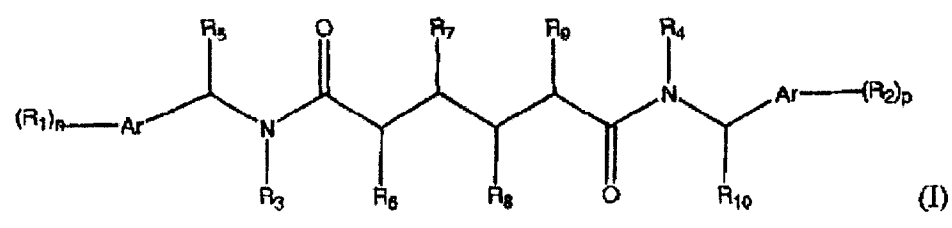


Figura 19

19/19

% O2 remanente para muestras diferentes







No. 07-092258- -00000-0000

Fecha: 2007-09-07 12:37:12 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Descripción de la invención []
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Edgar Navarro

Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia