



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 085**

51 Int. Cl.:  
**C08G 63/52** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07862728 .8**  
96 Fecha de presentación : **11.12.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2125930**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Poliésteres que barren oxígeno útiles para envasar.**

30 Prioridad: **28.12.2006 US 646696**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.03.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.03.2011**

73 Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**  
**200 South Wilcox Drive**  
**Kingsport, Tennessee 37660, US**

72 Inventor/es: **Jenkins, Jason Christopher;**  
**Morrow, Rebekah, Fauver y**  
**Stewart, Mark, Edward**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 355 085 T3

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

**DESCRIPCIÓN****CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al campo de las composiciones de poliéster, a procedimientos de fabricarlas, y a su uso para proporcionar composiciones de envases que tienen propiedades de barrido de oxígeno mejoradas.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Muchos productos de alimentación y bebidas son sensibles al oxígeno y experimentan deterioro significativo tras la exposición a niveles de oxígeno incluso muy bajos. Al limitar la exposición al oxígeno de los artículos sensibles al oxígeno de este tipo se mantiene la calidad y se mejora la vida en almacenamiento de estos artículos. Limitando la exposición al oxígeno de artículos de alimentación sensibles al oxígeno en el sistema de envase, se mantiene la calidad de los artículos alimenticios y se reduce el desperdicio. Este tipo de envase mantiene de este modo el artículo más tiempo en el inventario, reduciendo por lo tanto los costes de reposición de existencias, y los costes derivados de la mercancía estropeada.

En aplicaciones de envases se usan comúnmente polímeros de poliésteres, y especialmente homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno) (PET). El PET tiene cierto número de propiedades valiosas para envases pero carece de suficiente barrera a los gases para algunas aplicaciones, lo que limita su uso en envases para productos sensibles al oxígeno tales como cerveza, zumos de fruta, productos cítricos, productos a base de tomate, y carne empacada asépticamente. Se han propuesto estructuras multicapa para mejorar la barrera a los gases de PET. Polímeros que tienen excelente barrera al oxígeno (barrera pasiva) o propiedades de barrido (barrera activa) se pueden combinar con PET para producir una estructura estratificada que consiste en polímeros individuales. También se han usado combinaciones de polímeros de barrera con PET para mejorar la barrera al oxígeno de los envases.

Adipato de m-xilileno diamina, una poliamida que consiste en unidades derivadas de m-xilileno diamina y ácido adípico que se repiten, se puede combinar con PET para proporcionar un envase que es algo resistente a la invasión de oxígeno. Se pueden añadir sales de metales de transición, tales como sales de cobalto, a la poliamida o a las combinaciones de PET y poliamida, para catalizar y fomentar activamente la oxidación del polímero de poliamida, potenciando con ello adicionalmente las características de barrera al oxígeno del envase. El uso de agentes de barrido de oxígeno activo, que retiran químicamente el oxígeno que migra a través de las paredes del envase, puede ser un procedimiento muy eficaz para reducir las velocidades de transmisión de oxígeno de los plásticos que se usan en envases. Sin embargo, un inconveniente asociado con su uso es que existe a menudo un prolongado "tiempo de inducción" antes de que se consiga la actividad de barrido completa. Esta deficiencia se puede subsanar parcialmente aumentando el nivel de la poliamida en el envase. Sin embargo, esto puede aumentar el coste del envase final, y puede producir efectos indeseables sobre el aspecto del envase, tales como añadir color empañado o indeseado. Aumentar la concentración de agentes de barrido de oxígeno de este tipo también puede complicar la fabricación y el reciclado del envase.

El documento JP 46043262 describe una fibra que se moldea a partir de poliéster en la que al menos 80% de las unidades estructurales que se repiten son tereftalato de etileno, y que tiene enlaces carbono-carbono insaturados. Un compuesto que tiene enlaces insaturados se usa en una cantidad de 0,5-10% molar con respecto a las unidades del poliéster que se repiten. Estos poliésteres modificados se injertan a continuación para mejorar la capacidad de tinción, resistencia al pelado, y propiedades antiestáticas de la fibra.

El documento U.S. Pat. Appl. Publ. N.º. 2006/ 0116452 describe un absorbedor de oxígeno que comprende un compuesto de imida y un polímero oxidable. Polímeros oxidables preferidos son aquellos que tienen átomos de carbono secundarios o terciarios.

El documento U.S. Pat. N.º. 5.399.289 describe composiciones para barrido de oxígeno que comprenden un polímero de hidrocarburo etilénicamente insaturado que tiene 0,01-1,0 equivalentes de enlaces dobles carbono-carbono por 100 g de polímero y un catalizador de metal de transición y que se pueden incorporar en diversos tipos de capas.

El documento U.S. Pat. N.º. 5.639.815 describe una pared para un envase que incluye una capa que incluye un polímero y es capaz de barrer oxígeno por oxidación catalizada por metales de un componente orgánico oxidable de la misma. El compuesto orgánico oxidable es preferiblemente el propio polímero, y puede ser el único polímero en la composición. Composiciones preferidas incluyen una combinación de 96% de poli(tereftalato de etileno) y

4% de poli(m-xililenadipamida) que contiene 200 ppm de cobalto como catalizador, que se dice que tiene buen comportamiento de permeabilidad con el tiempo cuando se conforma en una botella.

5 El documento U.S. Pat. N°. 5.859.145 describe un proceso para esterificar y/o transesterificar un polímero que tiene un columna vertebral polietilénica y restos colgantes de ácido y/o éster, comprendiendo el proceso experimentar esterificación y/o transesterificación pero no alcoholisis. El polímero esterificado o transesterificado también tiene restos de éster colgantes que difieren en clase y/o número del polímero sin reaccionar. El proceso puede incluir la adición de una cantidad de una sal de metal de transición que sea eficaz para fomentar el barrido de oxígeno. También se describen composiciones que incluyen un componente que comprende una columna vertebral etilénica o polietilénica y un resto colgante o terminal que comprende un radical bencílico, alílico, o que contiene éter.

10 El documento U.S. Pat. N°. 6.083.585 describe composiciones que incluyen copolímeros de condensación que comprenden predominantemente segmentos de poliéster y una cantidad de segmentos de oligómeros de poliolefinas de barrido de oxígeno. Los segmentos de poliéster comprenden segmentos derivados de poliésteres típicos de embotellado y envasado tales como PET y PEN. Los copolímeros se forman preferiblemente mediante transesterificación durante extrusión reactiva y comprenden típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12% en peso de segmentos de oligómero de poliolefina.

15 El documento U.S. Pat. N°. 6.780.916 describe una composición de resina que proporciona buenas propiedades ópticas cuando se estira, y eficiente barrido de oxígeno, comprendiendo la composición de resina un poliéster que forma película y una cantidad eficaz de partículas de barrido de oxígeno que tienen una distribución de tamaño de partícula tal que las partículas de menos de aproximadamente 25 micrómetros de tamaño no exceden de una concentración definida por un fórmula que incluye la densidad aparente de las partículas. Se dice que los dioles adecuados para uso en los polímeros descritos incluyen 1,4-butenodiol.

20 En la técnica, sigue habiendo necesidad de composiciones de poliéster que tengan propiedades de barrido de oxígeno, que las hagan adecuadas para uso en aplicaciones de envases.

## 25 RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de envases que se pueden obtener combinando

30 (a) una composición de poliéster que comprende restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, en una cantidad de 1 por ciento molar a 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar, y restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de ácidos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar;

35 (b) con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que se proporcionan en una cantidad de al menos 75 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición del envase.

Los restos del uno o más dioles insaturados pueden estar presentes en una cantidad de 2 por ciento molar a 20 por ciento molar, o de 5 por ciento molar a 15 por ciento molar, sobre la base en cada caso de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.

40 El uno o más dioles insaturados adecuados para uso según la invención incluyen 2-buteno-1,4-diol; 2-penteno-1,5-diol; 3-buteno-1,4-diol; 2-hexeno-1,6-diol; 3-hexeno-1,6-diol; 2-hepteno-1,7-diol; 3-hepteno-1,7-diol; 4-hepteno-1,7-diol; 2-octeno-1,8-diol; 3-octeno-1,8-diol; y 4-octeno-1,8-diol.

45 Los restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos pueden comprender, por ejemplo, restos de ácido adípico, que puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, o al menos 75 por ciento molar, sobre la base en cada caso de la cantidad total de restos de ácidos o anhídridos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.

50 Las composiciones de poliéster (a) que se usan para formar la combinación pueden comprender adicionalmente restos de uno o más dioles alifáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, o por ejemplo, uno o más de etilenglicol, dietilenglicol (DEG); metilenglicol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); o hexanodiol-(1,3).

En un aspecto, las composiciones de poliéster (a) pueden comprender restos de etilenglicol, en una cantidad por ejemplo de al menos 20 por ciento molar, o en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, o en una cantidad de al menos 75 por ciento molar, sobre la base en cada caso de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.

5 En otro aspecto, el uno o más dioles insaturados pueden comprender 2-buteno-1,4-diol, presente por ejemplo en una cantidad de 2 por ciento molar a 20 por ciento molar, comprendiendo adicionalmente las composiciones de poliéster restos de etilenglicol, presentes en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.

10 Todavía en otro aspecto, los restos de 2-buteno-1,4-diol, pueden estar presentes en una cantidad de 5 por ciento molar a 15 por ciento molar, y los restos de etilenglicol están presentes en una cantidad de al menos 75 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en el uno o más poliésteres que comprenden 100 por ciento molar.

15 Las composiciones de poliéster (a) pueden comprender adicionalmente hasta aproximadamente 5 por ciento molar de restos de dietilenglicol (DEG), por ejemplo, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.

Las composiciones de poliéster (a) pueden comprender adicionalmente restos de uno o más de: ácido o anhídrido oxálico; ácido o anhídrido malónico; ácido o anhídrido succínico; ácido o anhídrido glutárico; ácido o anhídrido pimélico; ácido o anhídrido subérico; ácido o anhídrido azelaico; ácido o anhídrido sebáico; ácido o anhídrido undecanoico; o ácido o anhídrido dodecanoico.

20 En otro aspecto, las composiciones de poliéster (a) pueden comprender adicionalmente restos de uno o más ácidos aromáticos dicarboxílicos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, como se describe adicionalmente más adelante.

25 La invención se refiere a composiciones de envases que se obtienen combinando la composición de poliéster (a) con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que se proporcionan en una cantidad de al menos 75 por ciento en peso, sobre la base del peso total de las composiciones de envases.

En composiciones de envases de este tipo, el uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) pueden estar presentes como alternativa en una cantidad de al menos 90 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso, sobre la base en cada caso del peso total de la composición de envases.

30 Adicionalmente, el uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que se acaban de describir pueden comprender unidades de poli(tereftalato de etileno) en una cantidad de al menos 75 por ciento molar sobre la base de los moles totales de unidades de ácido dicarboxílico/diol en el uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que comprenden 100 por ciento molar. El uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) pueden comprender adicionalmente restos de uno o más de: dietilenglicol (DEG); trietilenglicol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); o hexanodiol-(1,3).

35 En otro aspecto, el uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) pueden comprender adicionalmente restos de ácido isoftálico en una cantidad hasta aproximadamente 10 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de ácidos o anhídridos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.

40 Aun en otro aspecto, las composiciones de envase que se describen pueden comprender adicionalmente uno o más metales de transición presentes, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm de metal, o de 20 ppm a 750 ppm, o de 25 ppm a 500 ppm, sobre la base en cada caso del peso total de la composición del envase. El uno o más metales de transición pueden comprender una o más sales de metales de transición, por ejemplo, o se pueden proporcionar en uno o más de los siguientes estados de oxidación: manganeso II o III, hierro II o III, cobalto II o III, níquel II o III, cobre I o II, rodio II, III, o IV, o rutenio I, II, o IV.

45 En otro aspecto, el uno o más metales de transición se pueden proporcionar como sal de uno o más de cloruro, acetato, acetilacetato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato, o naftenato.

En otro aspecto, las composiciones de envases de la invención pueden tener una viscosidad intrínseca, por ejemplo, de al menos 0,65 dl/g, o de 0,75 dl/g a 1,15 dl/g, y pueden tener un punto de fusión, por ejemplo, no mayor que 265°C.

Las composiciones de envases de la invención pueden estar en diversas formas, por ejemplo en forma de botella moldeada por soplado, o en forma de preforma de botella.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se puede entender más fácilmente con referencia a la siguiente descripción detallada de la invención y los ejemplos que se proporcionan en este documento.

Según se usan en la memoria de patente y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Por ejemplo, referencia a procesar o fabricar un "polímero", "preforma", "artículo", "contenedor" o "botella" tiene la intención de que se incluya procesar o fabricar una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, contenedores o botellas. Referencias a una composición que contiene o incluye "un" ingrediente o "un" polímero tienen la intención de que se incluyan otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del que se nombra.

Los valores de viscosidad intrínseca que se describen a lo largo de esta memoria, se expresan en unidades de dl/g, a menos que se indique otra cosa, según se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25°C en fenol/tetracloroetano 60/40 peso/peso, según se describe adicionalmente más adelante.

Por "comprender" o "contener" o "incluir" los autores quieren dar a entender que al menos el compuesto, elemento, partícula, o etapa de procedimiento, etc., nombrado está presente en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc., aun cuando los otros compuestos, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc. de este tipo, tengan la misma función que el que se ha nombrado, a menos que se excluya expresamente en las reivindicaciones.

También se ha de entender que la mención de una o más etapas de procedimiento no impide la presencia de etapas de procedimiento adicionales antes o después de las etapas ya citadas combinadas o etapas de procedimiento que intervienen entre aquellas etapas expresamente identificadas. Más aun, la rotulación con letras de las etapas o ingredientes de proceso es un medio cómodo para identificar actividades discretas o ingredientes y la ya citada rotulación con letras se puede organizar en cualquier secuencia, a menos que se indique otra cosa.

Se debería entender además que, según se usan en este documento, las expresiones "ácido dicarboxílico" y "dicarboxilato" tienen la intención de abarcar los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres, y cloruros de ácido. Así, la expresión "restos de ácidos dicarboxílicos" incluye aquellos que se proporcionan a una reacción de polímero como ácido, anhídrido, mono- o di- éster, cloruro de ácido o combinaciones de cualesquiera de ellos.

Se debería entender también que la palabra "aproximadamente", cuando se usa para describir un número o un intervalo tiene la intención de que se incluya también el número exacto o el intervalo al que modifica la palabra que se usa.

Cuando se dice que las composiciones de poliéster (a) usadas en las combinaciones de la invención comprenden uno o más poliésteres, se quiere dar a entender que la composición de poliéster puede comprender un único producto de polimerización, o los productos de polimerizaciones múltiples, tanto si los monómeros de los poliésteres múltiples son iguales o diferentes, o si las composiciones de poliéster de la invención pueden ser los productos de polimerizaciones múltiples en las que los poliésteres múltiples son de características sustancialmente diferentes, por ejemplo un poliéster de envase combinado con un concentrado de barrido de oxígeno.

Por ejemplo, en aquellos casos en que la composición de poliéster (a) tiene cantidades relativamente grandes de restos de uno o más dioles insaturados, se pueden proporcionar los dioles por un poliéster único, o por poliésteres múltiples, cada uno de los cuales comprende solo una parte de la cantidad total de los restos de dioles insaturados. Además, los restos de los dioles insaturados pueden estar presentes en los mismos poliésteres que los otros restos descritos, o los restos de los dioles insaturados pueden estar presentes en un poliéster que difiere, por ejemplo, del poliéster que comprende restos de ácido tereftálico o ácido adípico.

De modo similar, si la composición de poliéster (a) comprende cantidades relativamente grandes de restos de ácido tereftálico, se puede proporcionar el ácido tereftálico por un poliéster único, poliéster que puede contener o no los restos de uno o más dioles insaturados. Además, los restos de ácido tereftálico se pueden proporcionar por más

de un homopolímero o copolímero de poli(tereftalato de etileno), que se puede combinar a continuación, por ejemplo, con uno o más poliésteres que contienen restos de dioles insaturados. Así, cuando se dice que uno o más poliésteres comprenden restos de uno o más monómeros, no se necesita que todos los poliésteres contengan tales restos, ni se necesita que las composiciones contengan más de un poliéster, puesto que un único poliéster puede contener todos los restos descritos. De modo similar, cuando se dice que la composición de poliéster (a) comprende restos de monómeros, se pueden proporcionar tales restos de monómeros en un único poliéster o en poliésteres múltiples, poliésteres que pueden ser o no los mismos poliésteres que aquellos que contienen los otros restos descritos.

Dado que los poliésteres se pueden combinar entre ellos y pueden perder después sus características separadas, especialmente cuando se combinan a temperaturas elevadas, la manera en que se proporcionan los restos de las composiciones de poliéster (a) a las composiciones de envases en la práctica es preparar, por ejemplo, un concentrado de barrido de oxígeno, y después combinar el concentrado con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno), a fin de preparar una composición de envase de la invención según la reivindicación 1 que contiene los restos deseados. En un aspecto, la invención usa composiciones de poliéster (a) de barrido de oxígeno que incluyen restos de uno o más dioles alifáticos insaturados que tienen de 4 a 8 carbonos, por ejemplo 2-buteno-1,4-diol, presentes en cantidades que pueden oscilar ampliamente, por ejemplo, desde tan pequeñas como 0,01 por ciento molar hasta 50 por ciento molar o incluso 100 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de dioles en los poliésteres de las composiciones de poliéster que comprenden 100 por ciento molar. Las composiciones de poliéster (a) comprenden adicionalmente restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, y especialmente ácido adípico, presentes en una cantidad, por ejemplo, de al menos 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de ácidos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprenden 100 por ciento molar.

Los restos del uno o más dioles alifáticos insaturados que tienen de 4 a 8 carbonos, que se describen de aquí en adelante en ocasiones como los "restos de dioles insaturados", o incluso simplemente como "los dioles insaturados", proporcionan efectos de barrido de oxígeno, especialmente cuando se combinan con uno o más catalizadores de oxidación de metales de transición como se describe adicionalmente en este documento. Los restos de dioles insaturados presentes en las composiciones proporcionan propiedades que hacen que las composiciones sean adecuadas para uso en los envases de productos sensibles al oxígeno.

En un aspecto, los restos de dioles insaturados de la invención, por ejemplo 2-buteno-1,4-diol, pueden estar presentes en las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno en cantidades relativamente pequeñas, que las hacen especialmente adecuadas para uso en envases, por ejemplo en cantidades de aproximadamente 0,01 por ciento molar a aproximadamente 10 por ciento molar, incorporadas por ejemplo a un proceso de polimerización de poli(tereftalato de etileno) para preparar un copolímero de poli(tereftalato de etileno) que tiene efecto de barrido de oxígeno, o polimerizadas en un poliéster separado que después se combina en masa fundida o se incorpora de alguna otra manera a una composición de poliéster.

En otro aspecto, los restos de dioles insaturados, y especialmente 2-buteno-1,4-diol, se pueden proporcionar a las composiciones de poliéster como concentrados de barrido de oxígeno que comprenden cantidades relativamente grandes, por ejemplo de aproximadamente 1 por ciento molar hasta 100 por ciento molar de diol insaturado, o hasta aproximadamente 50 por ciento molar de restos de diol insaturado, sobre la base de los restos totales de diol en los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar. Estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno se pueden usar para proporcionar efectos de barrido de oxígeno cuando se combinan con cantidades significativas de uno o más poliésteres adicionales, y cuando se combinan con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno), como se describe adicionalmente en este documento.

Los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno de este tipo que se acaban de describir pueden incluir opcionalmente restos de ácido adípico ("restos de adipato"), por ejemplo en cantidades de aproximadamente 5 por ciento molar a 100 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de ácidos dicarboxílicos en los poliésteres de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar. Cuando se preparan como concentrados con cantidades significativas de ácido adípico, la polimerización de concentrados de poliéster de barrido de oxígeno de este tipo es satisfactoria a temperaturas más bajas que aquellas a las que se preparan poliésteres típicos de envases tales como homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno). Así, estos concentrados de barrido de oxígeno pueden proporcionar efectos de barrido de oxígeno mejorados cuando se añaden posteriormente a uno o más poliésteres para producir las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención, cuando se comparan con composiciones de poliéster de barrido de oxígeno producidas a temperaturas de polimerización más altas, tales como homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno), y en las que los restos de dioles insaturados se incorporan directamente a los poliésteres durante la polimerización.

Estos concentrados pueden comprender además restos de uno o más ácidos dicarboxílicos adicionales, ya sean ácidos alifáticos, alicíclicos, o arildicarboxílicos, y restos de uno o más dioles adicionales, ya sean dioles alifáticos, alicíclicos, o de arilos, y especialmente restos de dioles alifáticos tales como los de etilenglicol.

5 La invención se refiere a composiciones de envases que comprenden ciertas composiciones de poliéster (a) de barrido de oxígeno, adecuadas para uso en envases, combinadas con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) (también descritos de aquí en adelante simplemente como "polímeros de PET"), presentes en una cantidad de al menos 75% en peso, o al menos 85% en peso, o al menos 92% en peso, o al menos 95% en peso, o más, con respecto al peso total de las composiciones de los envases. Estas composiciones de poliéster de barrido de oxígeno comprenden además restos de uno o más dioles insaturados, tales como 2-buteno-1,4-  
10 diol, por ejemplo, en las cantidades que ya se han descrito, y que se proporcionan, por ejemplo, por uno o más concentrados de barrido de oxígeno.

15 En diversos aspectos, los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno pueden estar presentes en las composiciones de envases de la invención, por ejemplo, en cantidades hasta aproximadamente 5 por ciento en peso, o hasta 2 por ciento en peso, o hasta 1 por ciento en peso, o en cantidades de 0,5 por ciento a 5 por ciento en peso, con respecto en cada caso al peso total de las composiciones de envases de la invención.

20 Las composiciones de envases de la invención pueden comprender además, como catalizador de oxidación, un metal de transición, presente, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm de metal, con respecto al peso total de las composiciones de poliéster. Las composiciones de envases de la invención que se acaban de describir son adecuadas para envases, y exhiben propiedades de barrido de oxígeno al tiempo que conservan las propiedades que hacen que las composiciones sean adecuadas para uso en diversas aplicaciones de envases, y especialmente para uso como preformas de botellas y botellas moldeadas por soplado.

25 Los dioles insaturados según la invención se caracterizan por tener de 4 a 8 átomos de carbono y al menos un enlace doble. Ejemplos incluyen dioles alifáticos tales como 2-buteno-1,4-diol; 2-penteno-1,5-diol; 3-buteno-1,4-diol; 2-hexeno-1,6-diol; 3-hexeno-1,6-diol; 2-hepteno-1,7-diol; 3-hepteno-1,7-diol; 4-hepteno-1,7-diol; 2-octeno-1,8-diol; 3-octeno-1,8-diol; y 4-octeno-1,8-diol.

En un aspecto significativo, los dioles insaturados útiles según la invención comprenden 2-buteno-1,4-diol, solo o en mezcla con uno o más dioles insaturados adicionales que tienen de 4 a 8 átomos de carbono.

30 La expresión "restos de 2-buteno-1,4-diol" según se usa en este documento, tiene la intención de incluir restos derivados de 2-buteno-1,4-diol, Chem. Abs. Nº. 110-64-5, tanto isómeros cis como trans, así como los correspondientes ésteres y éteres. El 2-buteno-1,4-diol también es conocido como 1,4-dihidroxi-2-buteno.

35 Cuando se dice que los poliésteres comprenden restos de dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, se tiene la intención de que la palabra "resto" tenga su significado reconocido en la técnica como aquella porción de una molécula que permanece en un polímero de poliéster cuando la molécula ha reaccionado en una reacción de condensación o transesterificación para formar un poliéster. Los poliésteres son el producto de una reacción de policondensación o transesterificación en la que grupos carboxilo y grupos alcohol, tales como los grupos alcohol de los dioles insaturados de la invención, se combinan para formar un grupo éster, o el de un poliéster que comprende un grupo éster que se transesterifica con un polímero que tiene grupos capaces de experimentar transesterificación, y especialmente polímeros que tienen enlaces éster.

40 Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno están provistas de restos de uno o más dioles insaturados, especialmente 2-buteno-1,4-diol, y restos de ácido tereftálico. Estas composiciones de poliéster de barrido de oxígeno son útiles para envases, cuando los restos de ácido tereftálico se proporcionan por uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) ("polímeros de PET"), estando caracterizadas adicionalmente las composiciones por tener propiedades de barrido de oxígeno mejoradas.

45 Así pues, en otro aspecto, las composiciones de envases de poliéster de la invención pueden comprender concentrados de poliéster de barrido de oxígeno, en las que los concentrados comprenden cantidades relativamente grandes de restos de uno o más dioles insaturados.

En otro aspecto, la invención se refiere a procesos según la reivindicación 15 para fabricar composiciones de envases de poliéster.

50 La invención también se refiere a envases fabricados de las composiciones de envases de poliéster que se acaban de describir, y los procedimientos de fabricar envases de este tipo, y especialmente a preformas y

artículos moldeados por soplado, tales como botellas, que comprenden las composiciones de poliéster que se acaban de describir.

Las composiciones de envases de poliéster de barrido de oxígeno de la invención, cuando se usan para fabricar contenedores para una bebida refrescante carbonatada, zumo, agua, o similares, exhiben típicamente un peso molecular alto y tienen una viscosidad intrínseca (VI) correspondientemente alta.

Así, en un aspecto, la viscosidad intrínseca de las composiciones de poliéster puede ser al menos 0,65 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,75 dl/g, o al menos 0,80 dl/g, al menos 0,82 dl/g, o al menos 0,84 dl/g, o al menos 0,85 dl/g, o al menos 0,86 dl/g, o al menos 0,90 dl/g, hasta aproximadamente 0,95 dl/g, o hasta aproximadamente 1,0 dl/g, o hasta aproximadamente 1,1 dl/g.

Los beneficios de una viscosidad intrínseca más alta incluyen los de ser menos susceptibles al ataque por agentes químicos, y de exhibir menos agrietamiento por tensión.

En un aspecto, la presente invención se refiere a composiciones de poliéster de barrido de oxígeno, útiles como envases, comprendiendo las composiciones de poliéster uno o más poliésteres que tienen incorporados en los mismos restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 2-buteno-1,4-diol, y restos de ácido tereftálico, teniendo típicamente las composiciones una viscosidad intrínseca de al menos 0,65 dl/g.

Los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno se pueden combinar con un catalizador de oxidación de metal de transición, uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) ("polímeros de PET"), como se describen adicionalmente en este documento, para proporcionar efecto de barrido de oxígeno mejorado cuando se comparan con combinaciones que carecen de restos de dioles insaturados, al tiempo que proporcionan las propiedades que hacen que las combinaciones sean adecuadas para uso en aplicaciones de envases.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención adecuadas para uso como concentrados comprenden, de 1 por ciento molar a 50 por ciento molar, o de 2 por ciento molar a 20 por ciento molar, o de 5 por ciento molar a 15 por ciento molar de restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 2-buteno-1,4-diol, sobre la base de la cantidad total de dioles en los poliésteres de los concentrados de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar. Como alternativa, los restos de dioles insaturados pueden estar presentes en una cantidad de al menos 5 por ciento molar, o al menos 10 por ciento molar, hasta aproximadamente 15 por ciento molar o hasta 20 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de dioles en los poliésteres de los concentrados de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar.

Estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno pueden contener opcionalmente restos de otros dioles, ya sean dioles alifáticos, alicíclicos o de arilo, siempre que los restos de dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol comprendan al menos 1 por ciento molar a 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de dioles de los poliésteres de los concentrados que comprenden 100 por ciento molar.

Estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno pueden comprender además restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos adicionales, que tienen 2-12 átomos de carbono, tales como ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Los valores de porcentaje molar que se dan, en cada caso, sobre la base del contenido entero de ácido dicarboxílico de los poliésteres que totaliza 100 por ciento molar. A fin de que se polimericen a temperaturas de polimerización relativamente bajas, los concentrados de poliéster comprenderán típicamente cantidades significativas de ácidos alifáticos dicarboxílicos de este tipo, por ejemplo en cantidades de al menos 10 por ciento molar, o al menos 20 por ciento molar, o al menos 35 por ciento molar, o al menos 50 por ciento molar, además de ácido adípico presente, y sobre la base del contenido entero de ácido dicarboxílico de los concentrados que totalizan 100 por ciento molar.

Además de los restos de dioles insaturados que se vuelven a citar en la reivindicación y los restos de adipato opcionales, estos concentrados pueden comprender cantidades de ácidos aromáticos dicarboxílicos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, o ácido naftalenodicarboxílico, por ejemplo, en cantidades totales hasta aproximadamente 5 por ciento molar, o hasta 20 por ciento molar, entendiéndose que el uso de ácidos aromáticos dicarboxílicos de este tipo puede aumentar las temperaturas de polimerización necesarias para preparar los concentrados a una velocidad comercialmente aceptable. Así, estos ácidos aromáticos dicarboxílicos opcionales se usarán típicamente en cantidades relativamente pequeñas cuando se pretende hacer un concentrado. Efectivamente, en algunas realizaciones, los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno puede que no comprendan sustancialmente ningún resto aromático. Entonces se podrían proporcionar los restos aromáticos, por ejemplo, por los homopolímeros o copolímeros de PET que se pueden combinar con estos concentrados.



Por ejemplo, el ácido tereftálico, si está presente en los concentrados en cantidades minoritarias, estará presente en una cantidad de no más de 20 por ciento molar, o no más de 15 por ciento molar, o no más de 10 por ciento molar, o no más de 5 por ciento molar, o incluso no más de 2 por ciento molar o menos, sobre la base en cada caso de la cantidad total de ácidos dicarboxílicos presentes en los poliésteres del concentrado que comprende 100 por ciento molar. En algunas realizaciones, los poliésteres que se destinan a concentrados puede que no comprendan sustancialmente restos tereftálicos.

De modo similar, el ácido isoftálico, si está presente en los concentrados en cantidades minoritarias, estará presente típicamente en cantidades de no más de 20 por ciento molar, o no más de 15 por ciento molar, o no más de 10 por ciento molar, o no más de 5 por ciento molar, o incluso 2 por ciento molar o menos, sobre la base en cada caso de la cantidad total de ácidos dicarboxílicos presentes en los concentrados que comprenden 100 por ciento molar. En algunas realizaciones, los concentrados de poliéster pueden que no comprendan sustancialmente restos isoftálicos.

Estos concentrados de barrido de oxígeno, además de restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, y especialmente 2-buteno-1,4-diol, pueden comprender asimismo restos de uno o más dioles adicionales, ya sean dioles alifáticos, alicíclicos o de arilo, y especialmente restos de dioles alifáticos tales como los de etilenglicol. Dado que el uso de etilenglicol permite temperaturas de polimerización relativamente bajas y es relativamente económico, los concentrados pueden comprender etilenglicol en cantidades sustanciales, por ejemplo al menos 30 por ciento molar, o al menos 50 por ciento molar, o al menos 75 por ciento, o al menos 90 por ciento molar, sobre la base en cada caso de la cantidad entera de contenido de diol en los poliésteres de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar. Otros dioles alifáticos que pueden ser útiles para preparar los concentrados, y que no elevan indebidamente las temperaturas necesarias para la polimerización, incluyen, además o en su lugar, una porción de etilenglicol, dietilenglicol (DEG); trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; y hexano-1,6-diol.

El dietilenglicol (DEG), si está presente en estos concentrados, puede estar presente, por ejemplo, en cantidades hasta 20 por ciento molar, o más, o no más de 15 por ciento molar, o no más de 10 por ciento molar, o no más de 5 por ciento molar, o incluso 2 por ciento molar o menos, sobre la base en cada caso de la cantidad total de dioles presentes en los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar. En algunas realizaciones, los concentrados no comprenderán sustancialmente dietilenglicol añadido intencionadamente al proceso de polimerización, de modo que cualquier dietilenglicol presente es el se forma durante el proceso de polimerización.

Los restos de 1,4-ciclohexanodimetanol, si están presentes en los concentrados, estarán típicamente presentes en cantidades de no más de 20 por ciento molar, o no más de 15 por ciento molar, o no más de 10 por ciento molar, o no más de 5 por ciento molar, o incluso 2 por ciento molar o menos, sobre la base en cada caso de la cantidad total de dioles presentes en estos concentrados que comprenden 100 por ciento molar. En algunas realizaciones, estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno no comprenderán sustancialmente 1,4-ciclohexanodimetanol.

En realizaciones en las que los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno comprenden restos de dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol y una cantidad sustancial de un ácido alquildicarboxílico tal como ácido adípico, los poliésteres se caracterizan por ser fácilmente polimerizables a una temperatura a la que los restos de dioles insaturados mantienen efecto de barrido de oxígeno significativo, por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 180 a aproximadamente 240°C, o de 190 a 230°C, o de 200 a 220°C. Así, las reacciones de polimerización se pueden llevar a cabo a velocidad satisfactoria a una temperatura, por ejemplo, no mayor de aproximadamente 240°C, o no mayor de 230°C, o no mayor de 220°C. Los procesos de polimerización son similares por lo demás a aquellos por los que se preparan típicamente homopolímeros y copolímeros de PET, y en ciertos aspectos que se describen adicionalmente más adelante, 2-buteno-1,4-diol se polimeriza en una mezcla que comprende 2-buteno-1,4-diol, etilenglicol, y ácido tereftálico para proporcionar las composiciones de poliéster de la invención adecuadas para envases.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno preferidas para uso en combinaciones se pueden caracterizar por su compatibilidad con los homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) con los que se pueden combinar. Por ejemplo, la combinación en masa fundida de los concentrados de barrido de oxígeno con homopolímeros y copolímeros de PET produce composiciones de poliéster de barrido de oxígeno que se pueden usar en aplicaciones de envases de alimentos en las que se desean envases transparentes, por ejemplo en aplicaciones para bebidas refrescantes carbonatadas y botellas de agua.

En un aspecto, estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno se pueden preparar haciendo reaccionar uno o más componentes de diácido o diéster con aproximadamente 1 por ciento molar a aproximadamente 50 por ciento molar de restos del diol insaturado, sobre la base de la cantidad total de dioles en los poliésteres de los concentrados de barrido de oxígeno que comprenden 100 por ciento molar. El diol insaturado se puede proporcionar a

5 los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno opcionalmente con ácido adípico en cantidades, por ejemplo, hasta aproximadamente 5 por ciento molar, o hasta aproximadamente 20 por ciento molar, o hasta aproximadamente 100 por ciento molar, y un componente de diol adicional que comprende, por ejemplo, al menos 25 por ciento molar, o al menos 30 por ciento molar, o al menos 50 por ciento molar, de etilenglicol, sobre la base en cada caso de la cantidad total de dicarboxilatos y dioles en los concentrados de poliéster que comprenden cada uno 100 por ciento molar. Así, puede que sea preferible que el componente de diácido incluya cantidades sustanciales de restos de ácido alifático y cicloalifático, incluyendo restos de adipato, y que el componente de diol incluya cantidades sustanciales de restos de un diol insaturado tal como 2-buteno-1,4-diol, y opcionalmente de etilenglicol. Según se usa a lo largo de la memoria de patente el porcentaje molar para todo(s) el (los) componente(s) de diácido totaliza 100 por ciento molar, y el porcentaje molar para todo(s) el (los) componente(s) de diol totaliza 100 por ciento molar.

10 Dado que el efecto de barrido de oxígeno de los restos de dioles insaturados que se usan en la invención se puede perder a temperaturas de polimerización altas, por reticulación y otras reacciones indeseables, estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno pueden incluir cantidades sustanciales de ácido adípico u otro ácido alifático dicarboxílico o diol, a fin de rebajar la temperatura necesaria para conseguir una velocidad de polimerización satisfactoria, una temperatura a la que los restos de diol insaturado retienen un sustancial efecto de barrido de oxígeno después de la polimerización.

15 Además de ácido adípico, se pueden incorporar otros monómeros a los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno a fin de obtener una temperatura de polimerización adecuada para incorporar restos de los dioles insaturados, y se describen adicionalmente en otro apartado de este documento.

20 Así, según un aspecto de la invención, se pueden proporcionar restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono a una composición de poliéster de barrido de oxígeno por vía de uno o más poliésteres que se considera que proporcionan "concentrados" de poliésteres de barrido de oxígeno, y que pueden incluir monómeros tales como ácido adípico que permiten una temperatura de polimerización relativamente baja. Ácidos dicarboxílicos adicionales que se pueden usar para preparar poliésteres de este tipo incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naf-taleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4-4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares, como se ha descrito anteriormente. Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden usar ácidos alifáticos dicarboxílicos además o en lugar de al menos una porción de ácido adípico y que tienen relativamente poco efecto sobre la temperatura necesaria para obtener una velocidad de polimerización satisfactoria.

25 30 El ácido ciclohexanodicarboxílico, si está presente en los poliésteres de barrido de oxígeno de la invención destinado a concentrados en cantidades minoritarias, estará típicamente presente en cantidades de no más de 10 por ciento molar, o no más de 5 por ciento molar, o no más de 2 por ciento molar, sobre la base en cada caso de la cantidad entera de ácidos dicarboxílicos del concentrado de poliéster que comprende 100 por ciento molar. Los autores de la presente esperan que el uso de ácido ciclohexanodicarboxílico tenga relativamente poco impacto sobre las temperaturas de polimerización necesarias para obtener una velocidad de polimerización satisfactoria.

35 40 Dioles útiles para preparar estos concentrados incluyen, además de los dioles insaturados de la invención tales como 2-buteno-1,4-diol, etilenglicol, dioles cicloalifáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono, y dioles alifáticos que tienen 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles de este tipo incluyen dietilenglicol (DEG); trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-dietilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclo-butano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Se eligen ventajosamente unos dioles adicionales de tal modo que no eleven indebidamente la temperatura necesaria para obtener una velocidad de polimerización satisfactoria.

45 Además de restos de dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol y opcionalmente restos de adipato, los poliésteres pueden incluir restos derivados de otro u otros ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos aromáticos dicarboxílicos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, otros ácidos alifáticos dicarboxílicos, que tienen 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos que tienen 8 a 12 átomos de carbono.

50 Ejemplos de unidades de ácidos dicarboxílicos útiles para el componente ácido son unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4-4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares, siendo adecuados ácido isoftálico, ácido tereftálico para concentrados en cantidades relativamente pequeñas. Como se ha destacado, el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres, y cloruros de ácido de estos ácidos se incluye en la expresión "ácido dicarboxílico".

Además de unidades derivadas de dioles insaturados de la invención, y especialmente 2-buteno-1,4-diol, el componente de diol de estos concentrados de barrido de oxígeno puede incluir unidades de dioles adicionales que incluyen dioles cicloalifáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono y dioles alifáticos que tienen 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles de este tipo incluyen etilenglicol; dietilenglicol (DEG); trietilen-glicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-dietilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxiipropoxifenil)-propano.

Estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno que comprenden restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 2-buteno-1,4-diol, y opcionalmente restos de adipato, se pueden polimerizar a temperaturas de polimerización relativamente bajas, pero se pueden preparar de otra manera por procedimientos de polimerización convencionales suficientes para efectuar esterificación y policondensación como se describe con más detalle a continuación con respecto a homopolímero y copolímeros de poli(tereftalato de etileno). Poliésteres preparados con 2-buteno-1,4-diol, y opcionalmente ácido adípico, se caracterizan adicionalmente porque tienen viscosidades intrínsecas relativamente bajas, y porque requieren temperaturas de polimerización más bajas para obtener una velocidad de polimerización satisfactoria que las que tienen los poliésteres de envases tales como los polímeros de PET.

En las realizaciones ejemplares que se describen a continuación, puede estar presente etilenglicol en una cantidad, por ejemplo, de al menos 50 por ciento molar, o al menos 75 por ciento molar, o al menos 90 por ciento molar, o al menos 95 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de contenido de diol en los poliésteres que comprenden 100 por ciento molar. Cuando se usan cantidades de etilenglicol más pequeñas, uno o más de los valores de tiempo, temperatura, y presión pueden ser diferentes.

Así, los poliésteres que se destinan a concentrados y que comprenden restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, y especialmente 2-buteno-1,4-diol, y que además comprenden opcionalmente restos de adipato, se caracterizan porque se pueden producir a temperaturas de policondensación de aproximadamente 180 a aproximadamente 240°C, o de 190 a 230°C, o de 200 a 220°C, a un vacío final de aproximadamente 106 Pa, por ejemplo, para conseguir una V.lt. de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 dl/g.

Como alternativa, las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno que comprenden restos de 2-buteno-1,4-diol y restos de adipato se pueden producir a temperaturas de policondensación de aproximadamente 250°C a aproximadamente 275°C, o de 255°C a 270°C, o de 260°C a 265°C, a un vacío final de aproximadamente 106 Pa, por ejemplo, para conseguir una V.lt., por ejemplo, hasta aproximadamente 0,6 dl/g, o hasta aproximadamente 0,8 dl/g.

En otro aspecto, procesos de fabricación de poliéster en fase de masa fundida adecuados para preparar estos concentrados incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con un diol opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación en la zona de esterificación, seguida por policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en presencia de catalizador de policondensación; o también intercambio de éster habitualmente en presencia de catalizador de transesterificación en la zona de esterificación, seguida por prepolimerización y acabado en presencia de catalizador de policondensación.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno que se destinan a concentrados y que tienen cantidades sustanciales de uno o más dioles insaturados se caracterizan porque son relativamente solubles en disolventes orgánicos en comparación con poliésteres tales como los homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que se usan en envases. Estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno pueden tener asimismo temperaturas de fusión relativamente bajas, y puede que se necesite considerar estas diferencias al preparar combinaciones adecuadas con poliésteres de envases. Desde otros puntos de vista, los poliésteres que se destinan a concentrados se pueden preparar usando procesos similares a los que se usan para los homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) con los que se pueden combinar.

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de poliéster de barrido de oxígeno en las que los restos de ácido tereftálico se proporcionan por uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) ("polímeros de PET"), presentes en una cantidad, de al menos 75% en peso, o al menos 85% en peso, o al menos 90% en peso, o al menos 95% en peso, en cada caso con respecto al peso total de las composiciones de poliéster. En este aspecto, las composiciones de poliéster de la invención pueden retener sustancialmente las propiedades separadas de los polímeros de los que se derivan; pueden soportar una cantidad moderada de transesterificación debida a la temperatura elevada, y que depende en parte del espacio de tiempo que se mantiene la combinación a temperatura elevada; o se pueden transesterificar sustancialmente de modo que la combinación sea

sustancialmente un poliéster aleatorio en el que es difícil identificar por separado los polímeros originales que comprende la mezcla.

5 Como alternativa, el uno o más dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol se pueden polimerizar directamente en un proceso de polimerización para preparar homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno), como se describe adicionalmente a continuación. Cuando se incorpora directamente en homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno), una porción de los restos de dioles insaturados de la invención puede que no sobreviva a las temperaturas de polimerización que se usan típicamente para preparar homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno), requiriéndose quizás o bien que se aumente la cantidad que se usa de dioles insaturados de la invención, o que se rebaje la temperatura de polimerización, o ambas cosas. En una realización preferida, los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno que tienen un contenido sustancial de restos de 2-buteno-1,4-diol se preparan a temperaturas de polimerización moderadas, como ya se ha descrito, y estos concentrados de poliéster de barrido de oxígeno se combinan después con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) para obtener una composición de poliéster de barrido de oxígeno que tiene una cantidad eficaz de restos de 2-buteno-1,4-diol, y que tiene propiedades adecuadas para aplicaciones de envases.

10 Los polímeros de PET útiles para preparar las composiciones de poliéster de la invención, o en los que se pueden incorporar directamente los restos de uno o más dioles insaturados durante la polimerización o por vía de transesterificación, son poliésteres termoplásticos, y pueden incluir cantidades minoritarias de enlaces distintos de enlaces éster, de modo que pueden ser, por ejemplo, ésteres de poliéteres, amidas de poliésteres, o amidas de poliéteres ésteres. Se entiende que las especies de poliésteres particulares dependen de los materiales de partida, es decir, reactivos y/o componentes precursores del poliéster. Sin embargo, los polímeros de PET son típicamente poliésteres, y carecen de cantidades significativas de otros enlaces. Cantidades típicas de enlaces éster en los polímeros de PET según la invención son al menos 50 por ciento de enlaces éster, o al menos 75 por ciento de enlaces éster, o al menos 90 por ciento de enlaces éster, o al menos 95 ó al menos 98 por ciento de enlaces éster, sobre la base en cada caso del número total de enlaces de restos que comprenden los polímeros de PET. En un aspecto, las composiciones de poliéster de la invención comprenden sustancialmente enlaces éster enteramente.

15 Por tanto, las composiciones de poliéster de la invención pueden comprender concentrados de barrido de oxígeno según se han descrito anteriormente combinados con uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno). Estas combinaciones pueden estar combinadas de diversas maneras, por ejemplo mediante combinación en masa fundida en la que ambos polímeros se funden total o parcialmente, mediante combinación en masa fundida por la vía de una extrusora, mediante mezcla física seguida por fusión o mezclado adicional a temperaturas elevadas, o similares. De modo similar, estas composiciones pueden mantener propiedades significativas del concentrado y del polímero de PET que comprenden. Como alternativa, el concentrado y el polímero de PET pueden estar parcialmente transesterificados, de modo que la combinación comprende un copoliéster de bloques en el que se derivan porciones de producto transesterificado y se puede identificar que se derivan del concentrado de los dos polímeros, y el polímero de PET puede estar transesterificado de modo que el producto combinado es un polímero sustancialmente aleatorio, en el que puede ser difícil o imposible identificar los poliésteres separados de los que se derivó la combinación. El poliéster obtenido se puede policondensar adicionalmente a continuación para elevar el peso molecular, por ejemplo mediante polimerización en estado sólido, si se desea.

20 Los homopolímeros y copolímeros de PET útiles para preparar las composiciones de poliéster de la invención y los homopolímeros y copolímeros de PET en los que se pueden incorporar uno o más dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol durante la polimerización, pueden comprender por tanto unidades que se repiten de poli(tereftalato de etileno), en una cantidad de al menos 60 por ciento molar o al menos 75 por ciento molar, o al menos 80 por ciento molar, o al menos 85 por ciento molar, o al menos 90 por ciento molar, o al menos 95 por ciento molar, o al menos 96 por ciento molar, sobre la base en cada caso de los moles totales de unidades de ácido dicarboxílico/diol en las composiciones que comprenden 100 por ciento molar. Así, los polímeros de PET pueden comprender un homopolímero que comprende unidades de tereftalato de etileno, o, por ejemplo, un copoliéster de unidades de tereftalato de etileno y otras unidades derivadas de alquilenglicol o arilglicol con un ácido alifático o de arilo dicarboxílico, con o sin restos de uno o más dioles insaturados tal como 2-buteno-1,4-diol.

25 Ejemplos de otras unidades de poliéster que se repiten y que pueden estar presentes en cantidades minoritarias en las composiciones de poliéster de la invención incluyen, además de las unidades de tereftalato de etileno que se repiten y que se acaban de describir, poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno) (PCT), poli(tereftalato de etileno-co-1,4-ciclohexilendimetileno) (PETG), copoli-(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno/etileno) (PCTG), poli(tereftalato-co-isoftalato de 1,4-ciclohexileno dimetileno) (PCTA), y poli(tereftalato-co-isoftalato de etileno) (PETA).

La forma de las composiciones de poliéster de la invención no está limitada, ni el procedimiento de preparación, e incluye fusión en el proceso de fabricación o en el estado fundido después de la polimerización, tal como se puede encontrar en la máquina de moldeo por inyección, y en forma de líquido, gránulos, preformas y/o botellas. Los poliésteres pueden estar en forma de gránulos aislados como sólidos a 25°C y 1 atm para facilidad de transporte y procesado. La forma de los gránulos de este tipo no está limitada, y está tipificada por partículas discretas de forma regular o irregular y se pueden distinguir así hojas, películas, o fibras.

Los polímeros de PET útiles según la invención se pueden preparar transesterificando un tereftalato o naftalato de dialquilo o esterificando directamente un ácido tereftálico o ácido naftaleno dicarboxílico con un diol. A continuación se exponen detalles adicionales de procesos de este tipo.

Los polímeros de PET de la invención se pueden fabricar haciendo reaccionar un componente de diácido o diéster que comprende al menos 75 por ciento molar de ácido tereftálico o tereftalato de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o al menos 80 por ciento molar, o al menos 85 por ciento molar, o al menos 90 por ciento molar, y para muchas aplicaciones al menos 95 por ciento molar, y un componente de diol que comprende, por ejemplo, al menos 50 por ciento molar de etilenglicol, o al menos 75 por ciento molar de etilenglicol, o al menos 80 por ciento molar, o al menos 85 por ciento molar, o al menos 90 por ciento molar, y para muchas aplicaciones, al menos 95 por ciento molar. Por lo tanto es preferible que el componente de diácido sea ácido tereftálico y que el componente de diol sea etilenglicol. Según se usa en este documento, el porcentaje molar para todo(s) el(los) componente(s) de diácido totaliza 100 por ciento molar, y el porcentaje molar para todo(s) el(los) componente(s) de diol totaliza 100 por ciento molar.

Las composiciones de poliéster resultantes de la invención pueden incluir mezclas de poli(tereftalatos de alquileo), PEN, o mezclas de los mismos, junto con otros polímeros termoplásticos, tales como policarbonatos y poliamidas. Se prefiere que las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención comprendan primariamente polímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno), por ejemplo en una cantidad de al menos 75% en peso, o al menos 80% en peso, o al menos 95% en peso, sobre la base del peso de polímeros (excluyendo cargas, compuestos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto, u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua). Además de unidades derivadas de ácido tereftálico, el componente ácido de las composiciones de poliéster se puede modificar, o sustituir, con unidades derivadas de otro u otros ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos aromáticos dicarboxílicos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos alifáticos dicarboxílicos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos de unidades de ácido dicarboxílico útiles como el componente ácido son unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodi-carboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4-4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares, siendo preferibles ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, y ácido ciclohexanodicarboxílico.

Como se ha destacado, el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en la expresión "ácido dicarboxílico".

Además de con algunas unidades derivadas del uno o más dioles insaturados que se usan en la invención, tales como 2-buten-1,4-diol, y aquellas derivadas de etilenglicol, el componente de diol de los polímeros de PET puede ser modificado, o reemplazado, con unidades de dioles adicionales que incluyen dioles cicloalifáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono y dioles alifáticos que tienen 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles de este tipo incluyen dietilenglicol (DEG); metilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxi-fenil)-propano.

Los polímeros de PET se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización convencionales suficientes para efectuar esterificación y policondensación, caracterizándose los procesos porque tienen temperaturas de polimerización que pueden ser relativamente altas cuando se comparan con las que se usan para formar concentrados de poliéster en los que están presentes restos de dioles insaturados en cantidades sustanciales. Procesos de fabricación de poliéster en fase fundida incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con un diol opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación en la zona de esterificación, seguida de policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en presencia de catalizador de policondensación; o también intercambio de éster habitualmente en presencia de catalizador de transesterificación en la zona de esterificación, seguida de prepolimerización y acabado en presencia de catalizador de policondensación, y posteriormente se puede pasar cada

uno opcionalmente a estado sólido según procedimientos conocidos. Después de la policondensación en fase fundida, y opcional paso a estado sólido, los polímeros de PET tienen típicamente una viscosidad intrínseca (V.It.) que oscila de 0,55 dl/g a aproximadamente 0,70 dl/g como gránulos precursores, si se va a realizar el paso a estado sólido, y una V.It. final que oscila de aproximadamente 0,70 dl/g a aproximadamente 1,15 dl/g.

5 Como alternativa, los polímeros de PET de las composiciones de poliéster de la invención se pueden preparar enteramente en fase fundida, continuando la policondensación en fase fundida de modo que los polímeros de PET fabricados de esta manera tienen una V.It. de al menos 0,75 dl/g o al menos 0,8 dl/g, o al menos 0,82 dl/g.

10 Para ilustrar adicionalmente, una mezcla de uno o más ácidos carboxílicos, que incluye ácido tereftálico o derivados del mismo que forman éster, y uno o más dioles, que incluyen etilenglicol, se alimenta continuamente a un reactor de esterificación que funciona a una temperatura entre aproximadamente 200°C y 300°C, típicamente de 230°C a 290°C, o de 240 a 270°C, y a una presión de aproximadamente 6,9 kPa (manométrica) a aproximadamente 482,6 kPa (manométrica). El tiempo de residencia de los reactivos oscila típicamente de aproximadamente una a aproximadamente cinco horas. Normalmente, el ácido dicarboxílico se esterifica directamente con diol(es) a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240°C a aproximadamente 270°C. Se continúa la reacción de esterificación hasta que se consigue un grado de esterificación de al menos 60%, aunque más típicamente hasta que se consigue un grado de esterificación de al menos 85% para elaborar el monómero deseado. La reacción de esterificación de monómero típicamente no se cataliza en el proceso de esterificación directa y sí se cataliza en los procesos de transesterificación. Se pueden añadir opcionalmente catalizadores de policondensación en la zona de esterificación junto con catalizadores de esterificación/ transesterificación.

20 Catalizadores típicos de esterificación/ transesterificación que se pueden usar incluyen alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestano, usados separadamente o en combinación, opcionalmente, con acetatos o benzoatos de cinc, manganeso, o magnesio y/u otros materiales catalizadores de este tipo que son bien conocidos por los expertos en la técnica. También pueden estar presentes en la zona de esterificación compuestos que contienen fósforo y compuestos de cobalto. Los productos resultantes que se forman en la zona de esterificación incluyen monómero, oligómeros de bajo peso molecular, DEG, y agua como subproducto de condensación, junto con otras impurezas en trazas que se forman por reacción del catalizador y otros compuestos tales como colorantes o los compuestos que contienen fósforo. Las cantidades relativas de monómero y especies oligómeras variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa, en cuyo caso la cantidad de especies oligómeras es significativa e incluso están presentes como especies principales, o un proceso de transesterificación, en cuyo caso la cantidad relativa de monómero predomina sobre las especies oligómeras. Se retira agua a medida que transcurre la reacción de esterificación y se retira el exceso de glicol para proporcionar condiciones de equilibrio favorables. La zona de esterificación produce típicamente mezcla de monómero y oligómero, si hay, continuamente en una serie de uno o más reactores. Como alternativa, la mezcla de monómero y oligómero se podría producir en uno o más reactores por lotes.

35 Una vez que se elabora el monómero de éster con el grado de esterificación deseado, se transporta desde los reactores de esterificación en la zona de esterificación hacia la zona de policondensación que comprende una zona de prepolímero y una zona de acabado.

40 En la fase fundida se inician y se continúan las reacciones de policondensación en una zona de prepolimerización y se acaban en la fase fundida en una zona de acabado, después de la cual se puede solidificar la masa fundida en sólidos precursores en forma de escamas, gránulos, o cualquier otra forma. Por comodidad, los sólidos se denominan gránulos, pero se entiende que un gránulo puede tener cualquier forma, estructura o consistencia. Si se desea, se puede continuar la reacción de policondensación haciendo pasar los gránulos precursores al estado sólido en una zona de paso al estado sólido. Como alternativa, se puede lograr enteramente el aumento de V.It. en la fase fundida, y omitir enteramente la etapa de paso al estado sólido posterior.

45 Aunque se hace referencia a una zona de prepolímero y una zona de acabado, se ha de entender que cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción distintos que operan en condiciones diferentes, o se pueden combinar las zonas en un recipiente de reacción usando una o más subetapas que operan en condiciones diferentes en un reactor único. Esto es, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores que se hacen funcionar continuamente, uno o más reactores por lotes o incluso uno o más pasos o subetapas de reacción que se realizan en un recipiente reactor único. En algunos diseños de reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de policondensación en términos de tiempo de reacción, mientras la zona de acabado representa la segunda mitad de policondensación. Si bien otros diseños de reactor pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de prepolimerización a la zona de acabado a una relación de 2:1 aproximadamente, una diferenciación común en todos los diseños entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado es que esta última zona opera a temperatura más alta, presión más baja, y una velocidad de renovación de superficie más alta que en las condiciones de operación en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y

de acabado comprenden un recipiente de reacción o una serie de más de uno, y los reactores de prepolimerización y acabado están instalados en secuencia seriada como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

5 En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como el polimerizador bajo, se polimerizan los monómeros de peso molecular bajo y cantidades minoritarias de oligómeros por vía de policondensación para formar poliéster de poli(tereftalato de etileno) en presencia de un catalizador. Si no se añadió catalizador en la etapa de esterificación de monómero, se añade catalizador en esta etapa para catalizar la reacción entre los monómeros y oligómeros de bajo peso molecular para formar prepolímero y escindirse del diol como subproducto. Si se añade un catalizador de policondensación a la zona de esterificación, se combina típicamente con el diol y se alimenta al reactor de esterificación como alimentación de diol. También se pueden añadir en la zona de prepolimerización otros compuestos tales como compuestos que contienen fósforo, compuestos de cobalto, y colorantes. Sin embargo, estos compuestos se pueden añadir en la zona de acabado en lugar o además de en la zona de prepolimerización.

10 En un típico proceso basado en intercambio de éster, los expertos en la técnica reconocen que otro material catalizador y otros puntos de adición de material catalizador y otros ingredientes pueden variar respecto a un proceso típico de esterificación directa.

15 Catalizadores de policondensación típicos incluyen compuestos de antimonio, titanio, germanio, cinc y estaño en una cantidad que oscila de 0,1 ppm a 1000 ppm sobre la base del peso de polímero de poliéster resultante. Un catalizador de polimerización común que se añade a la zona de polimerización es un catalizador de polimerización basado en antimonio. Catalizadores basados en antimonio adecuados incluyen compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) reconocidos en la técnica, y en particular, compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) solubles en diol, siendo antimonio (III) el que se usa más comúnmente. Otros compuestos adecuados incluyen los compuestos de antimonio que reaccionan con dioles, aunque no sean solubles en ellos necesariamente, incluyendo ejemplos de tales compuestos óxido de antimonio (III). Ejemplos específicos de catalizadores de antimonio incluyen óxido de antimonio (III) y acetato de antimonio (III), glicolatos de antimonio (III), etilenglicóxido de antimonio (III) y mezclas de los mismos, siendo preferido óxido de antimonio (III). La cantidad de catalizador de antimonio preferida que se añade es la eficaz para proporcionar un nivel entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 400 ppm de antimonio en peso del poliéster resultante.

20 La etapa mencionada de policondensación de prepolímero generalmente emplea una serie de dos o más recipientes y se hace operar a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 305°C durante aproximadamente una a aproximadamente cuatro horas. Durante esta etapa, la V.It. de los monómeros y oligómeros se aumenta típicamente hasta aproximadamente no más de 0,35 dl/g. El subproducto de diol se retira de la masa fundida de prepolímero usando un vacío que se aplica oscilando desde 2 kPa a 9,3 kPa para conducir la reacción a la terminación. A este respecto, la masa fundida de polímero se agita típicamente para fomentar el escape del diol de la masa fundida de polímero y para ayudar a la masa fundida de polímero altamente viscosa a moverse por los recipientes de polimerización. Según se alimenta la masa fundida de polímero a recipientes sucesivos, aumenta el peso molecular y por tanto la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero. La temperatura de cada recipiente generalmente se hace aumentar y la presión se hace disminuir para permitir un mayor grado de polimerización en cada recipiente sucesivo. Sin embargo, para facilitar la retirada de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos, y otros productos de reacción, los reactores se hacen trabajar típicamente al vacío o se purgan con un gas inerte. Gas inerte es cualquier gas que no cause reacción indeseada ni características de producto indeseadas en las condiciones de reacción. Gases adecuados incluyen, pero sin limitación, dióxido de carbono, argón, helio, y nitrógeno.

30 Una vez que se obtiene una V.It. típicamente no mayor de 0,35 dl/g, o no mayor de 0,40 dl/g, o no mayor de 0,45 dl/g, se alimenta el prepolímero desde la zona de prepolímero a una zona de acabado en la que se continúa la segunda mitad de la policondensación en uno o más recipientes de acabado que aumentan a temperaturas más altas que las presentes en la zona de prepolimerización, quizás a un valor dentro de un intervalo de 280°C a 305°C, hasta que la V.It. de la masa fundida se aumenta desde la V.It. de la masa fundida en la zona de prepolimerización (típicamente 0,30 dl/g pero habitualmente no más de 0,35 dl/g) a una V.It., por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,50 dl/g a aproximadamente 0,70 dl/g. El recipiente final, conocido generalmente en la industria como el "polimerizador alto", "acabador", o "policondensador", se hace operar a una presión más baja que la usada en la zona de prepolimerización, típicamente dentro de un intervalo entre aproximadamente 0,11 kPa y 0,53 kPa, o de aproximadamente 0,07 kPa a aproximadamente 0,53 kPa. Aunque la zona de acabado implica típicamente la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que difiera el tamaño de las moléculas, y por tanto la viscosidad, significa que las condiciones de reacción también difieren. Sin embargo, como en el reactor de prepolímero, cada uno del (de los) recipiente(s) de acabado se conecta a un recipiente de expansión y típicamente cada uno se agita para facilitar la retirada de etilenglicol.

Como alternativa, si se emplea un proceso de policondensación solo en fase fundida en ausencia de una etapa de paso al estado sólido, el acabador se hace operar a temperaturas y presiones similares, excepto que la V.lt. de la masa fundida se hace aumentar en el acabador hasta una V.lt. en el intervalo de aproximadamente 0,70 dl/g hasta aproximadamente 1,0 dl/g o hasta 1,1 dl/g, o hasta 1,2 dl/g.

5 Los homopolímeros o copolímeros de PET que se usan en la presente invención pueden incluir un sistema de catalizador que comprende átomos de aluminio, por ejemplo, en una cantidad de al menos 3 ppm sobre la base del peso del polímero, así como uno o más átomos de metal alcalinotérreo, átomos de metal alcalino, o restos de compuesto alcalino, por ejemplo litio. Los polímeros de este tipo tienen típicamente una V.lt. de al menos 0,72 dl/g que se obtiene durante la polimerización en fase fundida.

10 Los homopolímeros o copolímeros de PET incluyen los que se describen y se reivindican en el documento U.S. Pat. Appln. Nº. 11/495.431 presentado el 28 de Julio de 2006 y que tiene cesionarios comunes con el presente documento.

15 En otro aspecto, los homopolímeros o copolímeros de PET pueden comprender átomos de aluminio, así como uno o más átomos de metal alcalinotérreo, átomos de metal alcalino, o restos de compuesto alcalino, que se proporcionan como sistema catalizador, y pueden comprender adicionalmente un desactivador de catalizador eficaz para desactivar al menos parcialmente la actividad catalítica de la combinación de los átomos de aluminio, y los átomos de metal alcalinotérreo, átomos de metal alcalino, o restos de compuesto alcalino.

20 En un aspecto, los homopolímeros o copolímeros de PET se elaboran mediante un proceso que comprende policondensar una masa fundida de polímero de poliéster en la presencia de átomos de aluminio, y uno o más átomos de metal alcalinotérreo, átomos de metal alcalino, o compuestos alcalinos.

25 Todavía en otro aspecto de la invención, los homopolímeros o copolímeros de PET adecuados para uso según la invención se pueden producir mediante un proceso que incluye una etapa de añadir desactivador de catalizador a una masa fundida de poliéster que contiene átomos de aluminio y átomos de metal alcalinotérreo o átomos de metal alcalino o restos de compuesto alcalino, por ejemplo átomos de litio, en el que el desactivador de catalizador se añade a la masa fundida de poliéster cuando se satisfacen una o más de las siguientes condiciones, o después, y antes de la solidificación de la masa fundida de poliéster:

- a) la masa fundida de poliéster alcanza una V.lt. de al menos 0,50 dl/g, o
- b) el vacío aplicado a la masa fundida de poliéster, si existe, se libera al menos parcialmente, o
- 30 c) si la masa fundida de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase fundida, añadiendo el compuesto de fósforo al reactor final para fabricar el polímero de poliéster o entre el reactor final y antes de un cortador para cortar la masa fundida de poliéster, o
- d) si la masa fundida de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase fundida, después de al menos 85% del tiempo para policondensar la masa fundida de poliéster; o
- e) la V.lt. de la masa fundida de poliéster está dentro de 0,10 dl/g de la V.lt. obtenida tras la solidificación; o
- 35 f) en un punto dentro de 20 minutos o menos de la solidificación de la masa fundida de poliéster.

Así, los homopolímeros o copolímeros de PET útiles según la invención pueden comprender, como sistema de catalizador, átomos de aluminio y uno o más átomos de metal alcalinotérreo, átomos de metal alcalino, o restos de compuesto alcalino, opcionalmente desactivados con uno o más desactivadores de catalizador.

40 Los átomos de aluminio pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 35 ppm, o de 5 ppm a 25 ppm, o de 10 ppm a 20 ppm, sobre la base en cada caso del peso total de los polímeros de PET.

45 El uno o más átomos alcalinotérreos, átomos de metal alcalino, o restos de compuesto alcalino pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad total de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 25 ppm, o de 1 ppm a 20 ppm, o de 5 ppm a 18 ppm, o de 8 ppm a 15 ppm, sobre la base en cada caso del peso total del uno o más homopolímeros o copolímeros de PET.

En un aspecto, el uno o más átomos alcalinotérreos, átomos de metal alcalino, o restos de compuesto alcalino comprende litio. En este aspecto, la cantidad de litio puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm a



aproximadamente 25 ppm, o de 5 ppm a 20 ppm, o de 8 ppm a 15 ppm, sobre la base en cada caso del peso total los polímeros de PET.

En los procesos por los que se preparan los homopolímeros o copolímeros de PET, los sistemas de catalizadores usados pueden ser desactivados opcionalmente mediante uno o más desactivadores de catalizadores, por ejemplo átomos de fósforo. Si están presentes, la cantidad de átomos de fósforo puede oscilar, por ejemplo, hasta aproximadamente 150 ppm, o hasta aproximadamente 115 ppm, o hasta aproximadamente 70 ppm.

En un aspecto, los polímeros de PET pueden tener V.lt. en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 1,1, o V.lt. en el intervalo de 0,70 a 0,85, que se puede conseguir enteramente en la fase fundida.

En los procesos por los que se producen los homopolímeros o copolímeros de PET, se alcanza así típicamente la V.lt. final del polímero de poliéster enteramente en el proceso de polimerización en fase de masa fundida. Esto está en contraposición con los procesos convencionales en los que el peso molecular del polímero de poliéster se aumenta a una V.lt. moderada, se solidifica y se sigue a continuación con polimerización en fase sólida para continuar el aumento de peso molecular hasta la V.lt. final más alta deseada. El proceso convencional no permite una desactivación de catalizador apreciable en la fase fundida, porque la posterior polimerización en fase sólida requiere catálisis. Dado que el proceso es capaz de aumentar el peso molecular a la V.lt. final deseada enteramente en la fase fundida, el catalizador se puede desactivar al menos parcialmente para evitar con ello al menos algo de la actividad catalítica tras la posterior fusión de las partículas, que es una contribuidora común a la generación de acetaldehído adicional.

Así, en un aspecto, los polímeros de PET comprenden átomos de aluminio, presentes en una cantidad de al menos 3 ppm sobre la base del peso del polímero, teniendo dicho polímero una V.lt. de al menos 0,72 dl/g obtenida por polimerización en fase fundida. En algunos aspectos, los polímeros de PET exhiben un contenido reducido en acetaldehído residual, por ejemplo 10 ppm o menos.

En otro aspecto, los polímeros de PET pueden comprender: (i) átomos de aluminio, (ii) átomos de metal alcalinotérreo o átomos de metal alcalino o restos de compuesto alcalino, y (iii) un desactivador de catalizador en una cantidad eficaz para desactivar al menos parcialmente la actividad catalítica de la combinación de dichos (i) átomos de aluminio y (ii) átomos de metal alcalinotérreo o átomos de metal alcalino o restos de compuesto alcalino.

El tiempo de residencia en los recipientes de policondensación y la velocidad de alimentación del diol y el ácido en la zona de esterificación en un proceso continuo se determinan en parte sobre la base del peso molecular objetivo del poliéster de poli(tereftalato de etileno). Como el peso molecular se puede determinar fácilmente sobre la base de la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero, se usa generalmente la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero para determinar las condiciones de polimerización, tales como temperatura, presión, velocidad de alimentación de los reactivos, y tiempo de residencia dentro de los recipientes de policondensación.

Una vez que se obtiene la V.lt. deseada en el acabador, la masa fundida se puede alimentar a una zona de granulación en la que se filtra y se extruye a la forma deseada. Se pueden filtrar los poliésteres para retirar partículas por encima de un tamaño definido, a lo que sigue extrusión en la fase fundida para formar hojas, filamentos o gránulos de polímero. Aunque esta zona se denomina "zona de granulación", se entiende que esta zona no se limita a solidificar la masa fundida en forma de gránulos, sino que incluye solidificación en cualquier forma deseada. Preferiblemente, la masa fundida de polímero se extruye inmediatamente después de la policondensación. Después de la extrusión, se enfrían los polímeros, preferiblemente pulverizando con agua o sumergiendo en un baño de agua, para fomentar la solidificación. Los polímeros de condensación solidificados se cortan en cualquier forma deseada, incluso en gránulos.

Como alternativa, una vez que el polímero de poliéster se ha fabricado en la polimerización en fase fundida, se puede solidificar. El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster del proceso en fase fundida no está limitado. Por ejemplo, polímero de poliéster fundido de la fase fundida se puede dirigir a una matriz, o meramente se puede cortar, o ambas cosas, se puede dirigir a una matriz a lo que sigue el corte del polímero fundido. Se puede usar una bomba de engranajes como fuerza motriz para conducir el polímero de poliéster fundido a través de la matriz. En lugar de usar una bomba de engranajes, se puede alimentar el polímero de poliéster fundido a una extrusora de husillo único o doble y extruirlo a través de una matriz, opcionalmente a una temperatura de 190°C o más en la boquilla de la extrusora. Una vez pasada la matriz, el polímero de poliéster se puede estirar en filamentos, poner en contacto con un fluido frío, y cortar en gránulos, o se puede granular en el cabezal de la matriz, opcionalmente bajo el agua. La masa fundida de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para retirar partículas por encima de un tamaño definido antes de ser cortada. Se pueden usar cualquier procedimiento y aparato de granulación convencional en caliente o de picado, que incluyen pero sin limitación, picado, granulación de filamento y granulación (con transporte forzado) de filamento,

formadoras de pastillas, granuladores de anillo de agua, granuladores de cara caliente, granuladores subacuáticos, y granuladores centrífugos.

5 El procedimiento y el aparato que se usan para que cristalice el polímero de poliéster no están limitados, e incluyen cristalización térmica en gas o en líquido. La cristalización se puede producir en un recipiente agitado mecánicamente; un lecho fluidizado: un lecho agitado por el movimiento de un fluido; un recipiente o una tubería sin agitar; se cristaliza en un medio líquido por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero de poliéster, preferiblemente de 140°C a 190°C; o cualquier otro medio conocido en la técnica. Asimismo, el polímero se puede cristalizar con deformación. El polímero también se puede alimentar a un cristizador a una temperatura de polímero por debajo de su  $T_g$  (desde el vidrio), o se puede alimentar a un cristizador a una temperatura de polímero por encima de su  $T_g$ . Por ejemplo, se puede alimentar polímero fundido del reactor de polimerización en fase fundida a través de una placa de matriz y se puede cortar bajo el agua, y a continuación alimentar inmediatamente a un reactor de cristalización térmica bajo el agua en el que se cristaliza el polímero bajo el agua. Como alternativa, se puede cortar el polímero fundido, se puede dejar que se enfríe por debajo de su  $T_g$ , y a continuación se alimenta a un aparato de cristalización térmica bajo el agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O, se puede cortar el polímero fundido de cualquier manera convencional, se deja enfriar por debajo de su  $T_g$ , opcionalmente se almacena, y a continuación se cristaliza. Opcionalmente, el poliéster cristalizado se puede pasar al estado sólido según procedimientos conocidos.

20 Los gránulos formados a partir de los polímeros de condensación se pueden someter a una zona de paso al estado sólido en la que se cristalizan los sólidos en primer lugar a lo que sigue polimerización en estado sólido (SSP) para aumentar más la V.lt. de los sólidos de la composición de poliéster desde la V.lt. a la salida de la fase fundida hasta la V.lt. deseada útil para el uso final que se pretende. Típicamente, la V.lt. de los sólidos de poliéster que se hacen pasar al estado sólido oscila de 0,70 dl/g a 1,15 dl/g. En un proceso típico de SSP, los gránulos cristalizados se someten a un flujo en contracorriente de gas de nitrógeno calentado de 180°C a 220°C, durante el período de tiempo que se necesite para aumentar la V.lt. al objetivo deseado.

25 Después de esto, los sólidos de polímero de PET se pueden combinar con los concentrados de barrido de oxígeno, para formar una composición de envases que se puede fundir y extruir para formar artículos tales como contenedores (por ejemplo botellas de bebidas) u otros artículos moldeados. En esta etapa, los gránulos se alimentan típicamente a una máquina de moldeo por inyección adecuada para fabricar preformas que se moldean por estirado y soplado en botellas.

30 Según diversas realizaciones de la invención, se pueden añadir diversos aditivos tales como aditivos de recalentamiento, por ejemplo partículas de nitruro de titanio, en cualquier punto durante la polimerización de los polímeros de PET, o después, incluso a la zona de esterificación, a la zona de policondensación que comprende la zona de prepolímero y la zona de acabado, a la zona de granulación o antes de ella, y en cualquier punto entre estas zonas. También se pueden añadir las partículas a los gránulos en estado sólido según salen del reactor de paso al estado sólido. Además, los aditivos de recalentamiento tales como las partículas de nitruro de titanio se pueden añadir a los gránulos de PET en combinación con otras alimentaciones a la máquina de moldeo por inyección, o se pueden alimentar por separado a la máquina de moldeo por inyección. Para clarificación, las partículas se pueden añadir en la fase fundida o a una máquina de moldeo por inyección sin solidificar ni aislar la composición de poliéster en gránulos. Así, las partículas también se pueden añadir en un proceso de masa fundida al molde en cualquier punto del proceso para fabricar las preformas. En cada caso en el punto de adición, las partículas se pueden añadir como polvo puro, o en un líquido, o un concentrado de polímero, y se pueden añadir a PET virgen o reciclado, o se pueden añadir como concentrado de polímero usando PET virgen o reciclado como vehículo de polímero de PET.

45 También se pueden añadir otros componentes a las combinaciones de poliéster de la presente invención para potenciar las propiedades de comportamiento de los polímeros de poliéster. Por ejemplo, también se pueden incluir adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes de desanidación, compuestos, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes de nucleación, compuestos reductores de acetaldehído, otros adyuvantes potenciadores de la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas como talco, y cargas y similares. El polímero también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonomeros trifuncionales y tetrafuncionales tales como anhídrido trimellítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromellítico, pentaeritritol, y otros poliácidos y dioles que forman poliésteres conocidos en general en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren discusión extensa. En la presente composición se puede usar cualquiera de estos compuestos. Es preferible que las presentes composiciones de poliéster de barrido de oxígeno comprendan esencialmente una combinación de polímero de PET y catalizador de oxidación, con un concentrado de

barrido de oxígeno que comprende restos de 2-buteno-1,4 diol u otro u otros dioles insaturados de la invención, estando presente sólo una cantidad modificadora de otros ingredientes.

Las composiciones o combinaciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención pueden contener opcionalmente uno o más compuestos adicionales absorbentes de UV. Un ejemplo incluye compuestos absorbentes de UV que se unen con enlace covalente a la molécula de poliéster bien como un comonomero, un grupo lateral, o un grupo terminal. Los compuestos absorbentes de UV adecuados son térmicamente estables a las temperaturas de procesamiento de poliéster, absorben en el intervalo de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm, y migran mínimamente del polímero. Los compuestos absorbentes de UV preferiblemente proporcionan menos de aproximadamente 20%, más preferiblemente menos de 10%, de transmitancia de luz ultravioleta a una longitud de onda de 370 nm a través de una pared o muestra de botella que es de 0,03 centímetros de grosor. Adecuados compuestos absorbentes de UV químicamente reactivos pueden incluir, por ejemplo, compuestos de metino sustituidos.

Compuestos adecuados, y sus procedimientos de fabricación e incorporación a poliésteres, incluyen los descritos en el documento U.S. Pat. N<sup>o</sup>. 4.617.374. Otros materiales absorbentes de UV adecuados incluyen derivados de benzofenona, benzotriazol, triazina, benzoxazinona. Estos compuestos absorbentes de UV pueden estar presentes en cantidades entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 5000 ppm en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 1500 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 1000 ppm en peso. También se pueden usar dímeros de los compuestos absorbentes de UV. Se pueden usar mezclas de dos o más compuestos absorbentes de UV. Además, dado que los compuestos absorbentes de UV reaccionan o se copolimerizan en la columna vertebral del polímero, los polímeros resultantes presentan procesabilidad mejorada incluyendo reducida pérdida del compuesto absorbente de UV debida a migración superficial y/o volatilización y similares.

Los poliésteres y combinaciones de la presente invención son adecuados para formar diversos artículos conformados, que incluyen películas, hojas, tubos, preformas, artículos moldeados, contenedores y similares. Se conocen procesos adecuados para formar los artículos e incluyen extrusión, moldeo por extrusión y soplado, colada en masa fundida, moldeo por inyección, moldeo por estiramiento y soplado, termoformado, y similares.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención también pueden contener, opcionalmente, estabilizadores de color, tales como ciertos compuestos de cobalto. Estos compuestos de cobalto se pueden añadir como acetatos de cobalto o alcoholatos de cobalto (sales de cobalto de alcoholes superiores). Se pueden añadir como disoluciones en etilenglicol. Se pueden preparar resinas de poliésteres que contienen cantidades elevadas de aditivos de cobalto como concentrado madre para adición a la extrusora. La adición de los aditivos de cobalto como matizadores de color es un proceso que se usa para minimizar o eliminar el color amarillo, medido como b\*, de la resina. También se pueden usar como estabilizadores de color otros compuestos de cobalto tales como aluminato de cobalto, benzoato de cobalto, cloruro de cobalto y similares. También es posible añadir ciertos inhibidores de dietilenglicol (DEG) para reducir o prevenir la formación de DEG en el producto de resina final. Preferiblemente, un tipo específico de inhibidor de DEG podría comprender una composición que contenga acetato de sodio para reducir la formación de DEG durante la esterificación y policondensación del diol aplicable con el ácido dicarboxílico o ácido carboxílico sustituido con hidroxialquilo, o hidroxialcoxi. También es posible añadir inhibidores de agrietamiento por tensión para mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión de las botellas, u hojas, producidas con esta resina.

Los polímeros de PET, así como las combinaciones de poliéster preparadas según la invención, incluyen aquellos que tienen un punto de fusión de segundo ciclo DSC de aproximadamente 265°C o menos, o aproximadamente 260°C o menos, o aproximadamente 255°C o menos, y aquellos que tienen una temperatura de transición vítrea en seco de aproximadamente 95°C o menos, o aproximadamente 90°C o menos. Estas morfologías son ventajosas en términos de proporcionar propiedades de proceso aceptables, consiguiendo al tiempo un efecto de barrido de oxígeno mejorado en comparación con los poliésteres y composiciones de poliéster que carecen de restos de 2-buteno-1,4-diol u otro u otros dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Cuando se mezclan poliésteres que comprenden restos de uno o más dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol con poliésteres adecuados para composiciones de envases, por ejemplo en cantidades hasta aproximadamente 10 por ciento molar, las combinaciones de poliéster resultantes tienen efecto de barrido de oxígeno mejorado, manteniendo al tiempo las propiedades que los hacen útiles en envases.

Los valores de viscosidad intrínseca (V.lt.) que se describen a lo largo de esta memoria están expresados en la unidad dl/g según se calcula a partir de la viscosidad inherente (V.lh.) medida a 25°C en fenol/tetracloroetano 60/40 peso/peso. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad de la disolución medida. Las siguientes ecuaciones describen estas mediciones de viscosidad de la disolución, y cálculos posteriores para V.lh. y de V.lh. para V.lt.:

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_0)]/C$$

donde  $\eta_{inh}$  = Viscosidad inherente a 25°C con una concentración de polímero de 0,50 g/100 ml de 60% de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano

ln = Logaritmo natural

5  $t_s$  = Tiempo de fluencia de la mezcla a través de un tubo capilar

$t_0$  = Tiempo de fluencia del disolvente de ensayo en blanco a través de un tubo capilar

C = Concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente (0,50%)

La viscosidad intrínseca es el valor límite a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Se define mediante la siguiente ecuación:

$$10 \quad \eta_{int} = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{c \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

donde  $\eta_{int}$  = Viscosidad intrínseca

$\eta_r$  = Viscosidad relativa =  $t_s/t_0$

$\eta_{sp}$  = Viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

15 La calibración del instrumento implica repetir pruebas de un material de referencia patrón y a continuación aplicar las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de V.I "aceptados".

V.Ih. aceptada del material de referencia

$$\text{Factor de calibración} = \frac{\text{V.Ih. aceptada del material de referencia}}{\text{Medida de determinaciones por triplicado}}$$

V.Ih. corregida = V.Ih. calculada x factor de calibración

20 La viscosidad intrínseca (V.It. o  $\eta_{int}$ ) se puede estimar usando la ecuación de Billmeyer como sigue:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{V.Ih. corregida}} - 1] + (0,75 \times \text{V.Ih. corregida})$$

25 Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la presente invención se pueden usar para formar preformas que se usan para preparar contenedores de envase. La preforma se calienta típicamente por encima de la temperatura de transición vítrea de la composición de polímero haciendo pasar la preforma a través de un banco de lámparas de cuarzo que calientan por radiación infrarroja, colocando la preforma en un molde de botellas, e inyectando a continuación aire a presión a través del extremo abierto del molde.

30 Se pueden fabricar otros artículos diversos con composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención, tales como hojas, botellas, bandejas, otros envases, y artículos moldeados por inyección. Se puede fabricar cualquier tipo de botella con composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención. Así, en una realización, se proporciona una botella para bebida hecha con composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la presente invención adecuada para contener agua. En otra realización, se proporciona una botella estable al calor para bebidas adecuada para contener bebidas que se llenan en caliente en la botella. Todavía en otra realización, la botella es adecuada para contener bebidas refrescantes carbonatadas. Además, todavía en otra realización, la botella es adecuada para contener bebidas alcohólicas.

35 La invención también proporciona procesos para fabricar preformas o botellas moldeadas por inyección de poliéster de barrido de oxígeno a partir de composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención, comprendiendo los procesos alimentar un polímero de PET líquido o sólido, y una composición concentrada de barrido de oxígeno líquida, fundida o sólida a una máquina para fabricar la preforma o botella, siendo el concentrado de poliéster de barrido de oxígeno como ya se ha descrito en otra parte. Según la invención, no solamente se puede añadir el concentrado en la etapa para fabricar preformas o botellas moldeadas por inyección, sino que en otras realizaciones, se proporcionan procesos para la fabricación de composiciones de poliéster de barrido de oxígeno que comprenden añadir un concentrado de poliéster de barrido de oxígeno a un polímero de PET virgen en fase fundida,

comprendiendo el concentrado restos de uno o más dioles insaturados tales como 2-buteno-1,4-diol en una cantidad suficiente para proporcionar a las composiciones de poliéster un efecto de barrido de oxígeno sustancial.

5 Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención pueden comprender adicionalmente un catalizador de oxidación. El catalizador de oxidación útil según la invención puede comprender una sal de metal de transición, tal como una sal de cobalto, presente en los poliésteres o las combinaciones de la invención, en cantidades, por ejemplo, de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm, o de 20 ppm a 750 ppm, o de 25 ppm a 500 ppm, sobre la base del peso total de la composición de envase. Como alternativa, la sal de metal de transición puede estar presente en las combinaciones de poliéster de la invención en una cantidad de al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 25 ppm, o al menos 50 ppm, hasta 500 ppm, o hasta 750 ppm, o hasta 800 ppm, o hasta 1000 ppm, sobre la base en cada caso del peso total de la composición de envase. Si está presente en los concentrados de barrido de oxígeno, la sal de metal de transición puede estar presente en cantidades, por ejemplo, de aproximadamente 35 ppm a aproximadamente 5000 ppm o más, o de 100 ppm a 3000 ppm, o de 500 ppm a 2500 ppm, sobre la base del peso total de los concentrados de barrido de oxígeno. Como alternativa, la sal de metal de transición se puede añadir en el momento en que se usan los concentrados para preparar las combinaciones de poliéster de la invención.

15 Los catalizadores de oxidación adecuados incluyen catalizadores de metales de transición que se pueden interconvertir entre al menos dos estados de oxidación. Preferiblemente, el metal de transición está en forma de sal de metal de transición, con el metal seleccionado entre la primera, la segunda y la tercera serie de transición de la Tabla Periódica. Metales adecuados incluyen manganeso II o III, hierro II o III, cobalto II o III, níquel II o III, cobre I o II, rodio II, III, o IV y rutenio I, II, o IV. Contraiones adecuados para el metal incluyen, pero sin limitación, cloruro, acetato, acetilacetato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato, octanoato, o naftenato, y mezclas de los mismos. La sal de metal también puede ser un ionómero, en cuyo caso se emplea un contraión polimérico. Ionómeros de este tipo son bien conocidos en la técnica. Se puede usar cualquier cantidad de catalizador que sea eficaz para catalizar el barrido de oxígeno. Cantidades típicas de combinaciones de poliéster de la invención son al menos 10 ppm, o al menos 25 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm, hasta aproximadamente 750 ppm, o hasta aproximadamente 1000 ppm, o de 50 ppm hasta 500 ppm.

20 Cantidades típicas de catalizadores de metales de transición, si se proporcionan en los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno de la invención, pueden ser incluso más altas, por ejemplo al menos aproximadamente 50 ppm, o al menos 250 ppm, o al menos 500 ppm, hasta aproximadamente 1000 ppm, o hasta aproximadamente 2500 ppm, o hasta aproximadamente 5000 ppm, o hasta aproximadamente 10000 ppm o más. Estos concentrados de barrido de oxígeno, cuando se proporcionan a las combinaciones de poliéster de la invención en cantidades aditivas, pueden servir por tanto como concentrados de catalizadores de metales de transición. Los autores de la presente han encontrado que las sales de cobalto son especialmente adecuadas.

25 Cuando se combinan con homopolímeros y copolímeros de PET en conformidad con la invención, los concentrados de poliéster de barrido de oxígeno proporcionarán típicamente a las combinaciones de poliéster de barrido de oxígeno, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 por ciento molar a aproximadamente 10 por ciento molar de restos de 2-buteno-1,4-diol u otro u otros dioles insaturados o de 0,05 por ciento molar a 8 por ciento molar, o de 0,1 por ciento molar a 5 por ciento molar, sobre la base en cada caso de la cantidad total del contenido de diol en las combinaciones de poliéster que comprenden 100 por ciento molar. Polímeros adicionales con los que se pueden combinar los concentrados de barrido de oxígeno incluyen alguno de varios polímeros termoplásticos, que se describen posteriormente en este documento, y especialmente uno o más poliésteres termoplásticos tales como homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

30 Las combinaciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención pueden incluir por tanto, como catalizador de oxidación, un metal de transición activo para oxidar un componente oxidable, tal como los restos de 2-buteno-1,4-diol u otro u otros dioles insaturados. El catalizador puede ser o no consumido en la reacción de oxidación o, si se consume, solo se puede consumir temporalmente volviendo a convertirlo a un estado catalíticamente activo.

35 Ejemplos incluyen cobalto en los estados de oxidación +2 ó +3, rodio en el estado de oxidación +2, y cobre en el estado de oxidación +2. Los metales se pueden añadir en forma de sal, lo más convenientemente como sales de carboxilato, tales como octanoato de cobalto, acetato de cobalto, o neodecanoato de cobalto.

40 La cantidad de catalizador en las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención es una cantidad eficaz para barrer oxígeno activamente. Es deseable proporcionar cantidades suficientes de catalizador de metal de transición de barrido de oxígeno para que se vean efectos de barrido significativos, y esta cantidad puede variar entre diferentes metales de transición y también puede depender del grado de barrido que se desea o se necesita en la aplicación.

En composiciones de envases, son adecuadas para la mayoría de las aplicaciones unas cantidades que oscilan de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm, o cantidades de al menos 10 ppm o al menos 30 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 60 ppm, o al menos 75 ppm, o al menos 100 ppm. Cantidades mayores de aproximadamente 500 ppm, aunque eficaces, puede que no proporcionen una mejora marginal suficiente que justifique los costes añadidos. Las cantidades que se indican están sobre la base del peso de las combinaciones de polímeros, y se miden sobre el metal, no sobre su peso de compuesto como se añade a la composición. En el caso del cobalto como metal de transición de barrido de oxígeno, unas cantidades adecuadas pueden ser al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 60 ppm, o al menos 75 ppm, o al menos 100 ppm, o al menos 125 ppm.

El catalizador se puede añadir puro o en un vehículo (tal como un líquido o una cera) a una extrusora u otro dispositivo para fabricar un artículo que comprende las combinaciones de poliéster de la invención, o se puede añadir en un concentrado con un poliéster adicional u otro polímero termoplástico, o en un concentrado con una combinación PET/poliéster. El vehículo puede ser indistintamente reactivo o no reactivo con los poliésteres y se pueden emplear vehículos líquidos indistintamente volátiles o no volátiles. Análogamente a los protocolos de combinación anteriormente descritos para los componentes de poliéster, es evidente que se puede añadir el catalizador de metal de transición en diversos puntos y por vía de diversos protocolos de combinación durante la preparación de composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención. Una aproximación particularmente útil es reunir la composición de poliéster de barrido de oxígeno y el metal de transición en el último momento de la preparación de composición de poliéster de barrido de oxígeno final, incluso tan en el último momento como en la etapa de masa fundida final antes de formar el artículo. En algunos casos, tales como cuando se proporciona el cobalto como metal de transición, puede que se prefiera añadir el cobalto durante la combinación del PET y el concentrado de poliéster de barrido de oxígeno, en lugar de más temprano, por ejemplo durante la polimerización de PET.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención se pueden usar para proporcionar composiciones de envases que tienen una velocidad de transmisión de oxígeno por día que es reducida en comparación con composiciones que carecen de restos de dioles insaturados tales como 2-buten-1,4-diol. La velocidad de transmisión de oxígeno por día se puede reducir ventajosamente incluso en ausencia de arcillas o silicatos de nanocompuesto, reduciendo con ello los costes de la composición de resina.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención se pueden usar en una o más capas de un envase de barrera estratificada multicapa. Sin embargo, los envases multicapa son costosos de fabricar. Una ventaja de una realización preferida de la invención es que las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención pueden proporcionar tanto la barrera pasiva al oxígeno como el barrido activo de oxígeno en una capa. Por consiguiente, la invención también se refiere a proporcionar una botella monocapa que se forma a partir de combinaciones de poliéster de la invención.

Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención son útiles para hacer todo tipo de moldeos, moldeo por extrusión o inyección y para hacer artículos termoformados.

Aplicaciones específicas incluyen contenedores y películas para envasado de alimentos, bebidas, cosméticos productos farmacéuticos, y productos de cuidado personal en los que se necesita alto barrido de oxígeno. Ejemplos de botellas de bebidas incluyen botellas de agua moldeadas por estiramiento y soplado y moldeadas por extrusión y soplado y para bebidas refrescantes carbonatadas, aunque la aplicación es particularmente útil en aplicaciones de botellas que contienen zumos, bebidas deportivas, cerveza, y cualquier otra bebida en la que el oxígeno afecta perjudicialmente al sabor, fragancia, comportamiento (previene la degradación de vitaminas), o al color de la bebida. Estas composiciones de poliéster de barrido de oxígeno también son particularmente útiles en bandejas de alimentos, tales como las bandejas de alimentos duales horneables, o bandejas de alimentos para almacenamiento en frío, tanto en el contenedor base como en la tapa (ya sea una tapa termoformada o una película), en las que la frescura del contenido alimentario puede degradarse con la entrada de oxígeno. Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención también encuentran uso en la fabricación de contenedores de cosméticos y contenedores para productos farmacéuticos o dispositivos médicos. Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención, incluyendo las preformas, botellas, hojas, y todas las demás aplicaciones, pueden ser o un artículo de capa única o uno multicapa, o comprender el artículo entero como una capa única.

En aplicaciones en las que se desea una resina transparente, incolora, el color ligeramente amarillo generado durante el procesamiento se puede enmascarar mediante adición de un tinte azul. El colorante se puede añadir o bien a algún componente de la combinación durante la polimerización o bien directamente a la combinación durante la formación del compuesto. Si se añade durante la combinación, el colorante se puede añadir en forma pura o como concentrado. La cantidad de colorante depende de su capacidad para ser absorbido y del color deseado para la aplicación particular.

Otros aditivos típicos, dependiendo de la aplicación, también incluyen modificadores de impacto. Adecuados modificadores de impacto para incorporación a poliésteres incluyen los que se describen en el documento U.S. Pat. N°. 6.986.864.

5 Ejemplos de modificadores de impacto típicos disponibles comercialmente bien conocidos en la técnica y útiles en esta invención incluyen tercopolímeros de etileno/propileno, copolímeros de bloques basados en estireno, y diversos modificadores de impacto de tipo núcleo acrílico/corteza. Los modificadores de impacto se pueden usar en cantidades convencionales de 0,1 a 25 por ciento en peso de la composición global y preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 por ciento en peso de la composición.

10 En muchas aplicaciones, los contenidos del envase no sólo son sensibles a la entrada de oxígeno, sino que los contenidos también pueden estar afectados por la luz ultravioleta (UV). Por consiguiente, puede que también sea deseable incorporar a los poliésteres, o combinaciones, alguno de los compuestos absorbentes de UV conocidos en cantidades eficaces para proteger los contenidos envasados.

15 Se pueden usar antioxidantes con las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención para controlar la iniciación del barrido. Un antioxidante, según se define en este documento, es cualquier material que inhibe la degradación o reticulación oxidativa de polímeros. Típicamente, se añaden antioxidantes de este tipo para facilitar el procesamiento de los materiales poliméricos y/o para prolongar su tiempo de vida útil. En relación con esta invención, los aditivos de este tipo pueden prolongar el período de inducción dada una insuficiente historia térmica o en ausencia de irradiación (fotoiniciación). Entonces cuando se requieren propiedades de barrido de la capa o del artículo, se pueden exponer a radiación la capa o artículo (y cualquier fotoiniciador incorporado), o como alternativa, se pueden exponer a un perfil de temperatura suficiente. Antioxidantes adecuados incluyen fenoles con impedimento estérico, fosfitos, antioxidantes primarios y secundarios, estabilizadores ligeros de amina con impedimento estérico, y similares. Podrían ser adecuados antioxidantes tales como 2,6-di-(t-butil)-4-metilfenol (BHT), 2,2'-metileno-bis(6-t-butil-p-cresol), trifetilfosfito, tris-(nonilfenil)fosfito, Irganox 1010 y dilaurildipropionato, pero sin limitación, para uso con esta invención. Cantidades adecuadas incluyen cualquier cantidad capaz de suprimir degradación oxidativa y preferible de 25 aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 10000 ppm (1% en peso).

30 Las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la invención se pueden usar solas, o en posteriores combinaciones de polímeros, o como una capa en una estructura multicapa, se pueden preparar mediante co-inyección, co-extrusión, laminación o revestimiento. Estas estructuras multicapa se pueden conformar en artículos mediante cualquier técnica de conformación conocida en el sector tal como moldeo por soplado, termoformado, y moldeo por inyección. Como alternativa, las composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la presente invención se pueden incorporar en una capa, y un polímero de barrera a los gases se puede incorporar en otra. Estructuras multicapa adecuadas incluyen estructuras de tres capas en las que la composición de poliéster de barrido de oxígeno se incorpora en una capa central, estructuras de cuatro capas en las que la composición de poliéster de barrido de oxígeno se incorpora a menos a una de las capas intermedias, y estructuras de cinco capas en las que la composición de poliéster de barrido de oxígeno se incorpora o a la capa central o a las capas segunda y cuarta. En artículos de cuatro y cinco capas, las capas internas adicionales pueden comprender polímeros utilitarios tales como polímeros de barrera, polímero reciclado, y similares. Adicionalmente, las combinaciones de composiciones de poliéster de barrido de oxígeno de la presente invención se pueden combinar con polímeros reciclados. Generalmente, las capas internas y las más 40 externas se harán a partir de polímero virgen que sea adecuado para el uso final deseado. Así, por ejemplo, para un contenedor de alimentos o bebidas, se podrían hacer las capas internas y las más externas de un poliéster adecuado, tal como PET.

Preferiblemente, los poliésteres y combinaciones de la invención se usan solos y se preparan en forma de composiciones de envases.

45 Esta invención se puede ilustrar adicionalmente por los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas de la misma, pero se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente para fines de ilustración y no tienen la intención de limitar el alcance de la invención a menos que se indique específicamente otra cosa.

#### EJEMPLOS

##### Ejemplo 1

Preparación de poli(adipato de etileno) que contiene restos de 2-buteno-1,4-diol

50 Se preparó un copolímero de poli(adipato de etileno), que contenía 10 por ciento molar de 2-buteno-1,4-diol, que incluía restos de ácido adípico, etilenglicol, y 2-buteno-1,4-diol. Se cargó un matraz de fondo redondeado

5 de 500 ml con 80,0 gramos de ácido adípico, 85,0 gramos de etilenglicol, 11,36 gramos de 2-buten-1,4-diol, y 0,56  
gramos de una disolución de 0,334 por ciento en peso de titanio en etilenglicol en la que el compuesto de titanio era la  
forma monoacetilada de isopropóxido de titanio. El matraz estaba provisto de un agitador vertical superior, una entrada  
de nitrógeno, una conexión al vacío, y semisumergido en un baño metálico de Belmont para calentar el sistema. A lo  
largo de la polimerización se mantuvo una velocidad constante del agitador de 100 rpm. El contenido del matraz se  
calentó a 190°C a presión atmosférica durante 125 minutos a lo que siguió una elevación de 10 minutos a 200°C y 506  
Pa, que se mantuvieron a continuación durante 30 minutos. Tras la terminación de esta etapa, se ejecutó una reducción  
de 5 minutos a 106 Pa con velocidad del agitador y temperatura del sistema que se mantuvieron constantes. El sistema  
se mantuvo en estas condiciones durante 120 minutos. Tras la terminación, se enfrió el sistema a temperatura ambiente  
y se aisló el polímero rompiendo el matraz y retirando el polímero de la varilla agitadora.

El análisis por GPC del polímero indicó Mn de 6.556, Mw de 22.212 y Mz de 92.815. Vlh = 0,360 dl/g.

#### Ejemplo 2

15 Usando el procedimiento del ejemplo 1, se combinaron 80,0 gramos de ácido adípico, 85,0 gramos de  
etilenglicol, 22,71 gramos de 2-buten-1,4-diol, y 0,56 gramos de una disolución de titanio en etilenglicol de 0,334 por  
ciento en peso, en la que el compuesto de titanio era la forma monoacetilada de isopropóxido de titanio, para producir un  
copolímero de poli(adipato de etileno) que contenía aproximadamente 20 por ciento molar de restos oxidables.

El análisis por GPC del polímero indicó Mn de 7.334, Mw de 28.518 y Mz de 58.312. Vlh = 0,421 dl/g.

#### Ejemplos 3-6

Combinación de concentrados de PEA con poli(tereftalato de etileno) y neodecanoato de cobalto

20 Se hicieron disoluciones de concentrados de PEA combinando 7,5 gramos del polímero de la muestra  
1 con 42,5 gramos de acetato de etilo y 7,5 gramos de polímero de la muestra 2 con 42,5 gramos de acetato de etilo. Se  
disolvieron 1,0 gramos de neodecanoato de cobalto en 99,0 gramos de acetato de etilo.

25 Se revistió una muestra de PET comercial con las cantidades apropiadas de las disoluciones  
anteriores, se retiró el disolvente con una corriente de nitrógeno y vacío, y se extruyeron las muestras usando un  
micromezclador DACA ajustado a 278°C. Se trituró el polímero extruido hasta que pasara por un tamiz de 3 mm se  
probó usando el protocolo OxySense que se describe a continuación.

#### Ejemplo 3

30 Se revistieron 96,5 gramos de una muestra de PET comercial con 23,3 gramos de la disolución hecha  
con polímero del ejemplo 1 y 4,44 gramos de la disolución de neodecanoato de cobalto. Tras la extrusión, el análisis  
indicó cobalto a una concentración de 76 ppm en peso de cobalto.

#### Ejemplo 4

Se revistieron 96,5 gramos de una muestra de PET comercial con 23,3 gramos de la disolución hecha  
con polímero del ejemplo 1 y 2,22 gramos de la disolución de neodecanoato de cobalto. Tras la extrusión, el análisis  
indicó cobalto a una concentración de 42 ppm en peso de cobalto.

#### Ejemplo 5

Se revistieron 96,5 gramos de una muestra de PET comercial con 11,65 gramos de la disolución  
hecha con polímero del ejemplo 2 y 4,44 gramos de la disolución de neodecanoato de cobalto. Tras la extrusión, el  
análisis indicó cobalto a una concentración de 86 ppm en peso de cobalto.

#### Ejemplo 6

40 Se revistieron 96,5 gramos de una muestra de PET comercial con 11,65 gramos de la disolución  
hecha con polímero del ejemplo 2 y 2,22 gramos de la disolución de neodecanoato de cobalto. Tras la extrusión, el  
análisis indicó cobalto a una concentración de 45 ppm en peso de cobalto.

#### Técnica de medición OxySense

45 Se evaluó el comportamiento de barrido de oxígeno de los polímeros de los Ejemplos 11-17 usando  
mediciones de captación de oxígeno obtenidas por medio de un instrumento OxySense (OxySense Inc. 1311 North



Central Expressway, Suite 440 Dallas, Texas 75243, EE.UU.). Los principios generales de funcionamiento del instrumento se describen en el documento "An Exciting New Non-Invasive Technology for Measuring Oxygen in Sealed Packages the OxySense™ 101" D. Saini y M Desautel, en "Proceedings of Worldpack 2002, publicado por CRC Press, Boca ratón, FL (2002). A continuación se describe el procedimiento usado para evaluar los ejemplos.

5 Se pegaron "OxyDots" sensibles al oxígeno suministrados por OxySense Inc. en el interior de ampollas de vidrio de 20 ml con incisión de Wheaton (Wheaton #176782) usando un adhesivo de silicona. Se colocaron muestras de 1 gramo de polímero triturado en las ampollas de 20 gramos (o ampollas). A continuación, se cerraron los cuellos de las ampollas usando técnicas estándar de soplado de vidrio. Se midió el contenido de oxígeno en fase gaseosa en la ampolla usando la sonda en el instrumento de OxySense para registrar la respuesta del OxyDot encerrado en la ampolla. El instrumento convierte esta lectura en nivel de oxígeno en contacto con el OxyDot. A continuación se almacenaron las ampollas cerradas y se registró periódicamente el nivel de oxígeno en la cámara de aire. Se promediaron los resultados de oxígeno para los replicados y se reseñaron como porcentaje de O<sub>2</sub>.

10 Los datos de barrido de oxígeno se dan en la Tabla 1 a continuación. Junto con los datos generados a partir de los Ejemplos 3-6, hay dos controles: un control de 0% de oxígeno que implica cargar una ampolla OxySense con 25 gramos aproximadamente de agua de Burdick and Jackson (y aproximadamente 0,8 gramos de sulfito de sodio para consumir el oxígeno presente y para prevenir el crecimiento bacteriano), y un control de 21% de oxígeno que se hizo cargando 5 gramos de agua de Burdick and Jackson en una ampolla OxySense y midiendo el oxígeno presente en cada día del estudio. Se hicieron dos muestras para cada polímero. Por lo tanto, las muestras se identificarán como: ejemplo 3 a y b, ejemplo 4 a y b, etc.

20 Se cerraron los controles de calibración y se calibraron para disponer de control a 0% y 21%. Se midieron todas las ampollas mediante OxySense el día inicial, día "cero", antes de ponerlas en la estufa. Se almacenaron en una estufa a 75°C a fin de acelerar el barrido de oxígeno acortando así el período de pruebas. En los días en que se probaron las muestras, se sacaron de la estufa, se dejó que alcanzaran la temperatura ambiente en 3 horas aproximadamente, y a continuación se probaron. Las ampollas de control se mantuvieron a temperatura ambiente a lo largo del estudio.

A partir de los datos, se puede observar que todas las muestras barren oxígeno.

Tabla 1

		<u>Porcentaje de oxígeno (Promedio)</u>							
Muestra #		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3A</u>	<u>3B</u>	<u>4A</u>	<u>4B</u>	<u>5A</u>	<u>5B</u>
Descripción		<u>Calibración</u> <u>baja</u>	<u>Calibración</u> <u>alta</u>						
ppm cobalto				<u>76</u>	<u>76</u>	<u>42</u>	<u>42</u>	<u>86</u>	<u>86</u>
Día #									
	0	0,03	20,4	20,3	20,2	20,1	20,4	20,8	20,3
	1	0,2	21,4	20,6	20,6	20,8	20,9	21,2	20,7
	2	0,1	21,6	20,5	20,4	20,9	20,9	21,0	20,3
	5	0,03	21,9	19,8	19,7	20,9	21,0	19,2	19,2
	7	0,03	22,0	19,1	19,0	20,6	20,7	18,0	18,0
	13	0,04	22,4	16,6	16,7	19,0	18,9	16,0	16,0
	20	-0,02	22,3	14,3	14,8	17,3	16,5	15,1	14,9
	27	0,01	22,4	13,5	13,7	15,6	15,0	14,4	14,4

# ES 2 355 085 T3

Muestra #	<u>6A</u>	<u>6B</u>
Descripción		
ppm cobalto	<u>45</u>	<u>45</u>
Día #		
0	20,6	20,6
1	21,0	20,9
2	20,8	21,0
5	20,7	20,7
7	20,2	20,1
13	18,5	18,1
20	17,1	16,8
27	16,4	16,3

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de envase que se puede obtener combinando
  - (a) una composición de poliéster que comprende:
    - restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, en una cantidad de 1 por ciento molar a 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar, y
    - restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de ácidos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar; con
  - (b) uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que se proporcionan en una cantidad de al menos 75 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición de envase.
2. La composición de envase de la reivindicación 1, en la que están presentes los restos del uno o más dioles insaturados en una cantidad de 2 por ciento molar a 20 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.
3. La composición de envase de la reivindicación 1, en la que están presentes los restos del uno o más dioles insaturados en una cantidad de 5 por ciento molar a 15 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.
4. La composición de envase de la reivindicación 1, en la que uno o más dioles insaturados comprenden uno o más de: 2-buteno-1,4-diol; 2-penteno-1,5-diol; 3-buteno-1,4-diol; 2-hexeno-1,6-diol; 3-hexeno-1,6-diol; 2-hepteno-1,7-diol; 3-hepteno-1,7-diol; 4-hepteno-1,7-diol; 2-octeno-1,8-diol; 3-octeno-1,8-diol; o 4-octeno-1,8-diol.
5. La composición de envase de la reivindicación 1, en la que uno o más dioles insaturados comprenden 2-buteno-1,4-diol.
6. La composición de envase de la reivindicación 1, en la que los restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos comprenden restos de ácido adípico.
7. La composición de envase de la reivindicación 6, en la que están presentes los restos de ácido adípico en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de ácidos o anhídridos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar.
8. La composición de envase de cualquier reivindicación precedente, en la que están presente el uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) en una cantidad de al menos 90 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliéster.
9. La composición de envase de cualquier reivindicación precedente, en la que la composición comprende adicionalmente uno o más metales de transición presentes en una cantidad de 10 ppm a 1000 ppm de metal, sobre la base del peso total de la composición de poliéster.
10. La composición de envase de la reivindicación 9, en la que el uno o más metales de transición comprenden una o más sales de metal de transición.
11. La composición de envase de la reivindicación 9, en la que el uno o más metales de transición comprenden uno o más de: manganeso II o III, hierro II o III, cobalto II o III, níquel II o III, cobre I o II, rodio II, III, o IV, o rutenio I, II, o IV.
12. La composición de envase de la reivindicación 9, en la que el uno o más metales de transición se proporcionan como sal de uno o más de cloruro, acetato, acetilacetato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato, o naftenato.
13. La composición de envase de cualquier reivindicación preferente, en la que la viscosidad intrínseca de la composición de envasado es de 0,75 dl/g a 1,15 dl/g.
14. La composición de envase de cualquier reivindicación preferente, en la que la composición está en forma de preforma de botella o botella moldeada por soplado.

15. Un procedimiento para fabricar una composición de envase que comprende:

(a) combinar una composición de poliéster que comprende:

5 restos de uno o más dioles insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, en una cantidad de 1 por ciento molar a 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de dioles en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar, y

restos de uno o más ácidos alifáticos dicarboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, en una cantidad de al menos 50 por ciento molar, sobre la base de la cantidad total de restos de ácidos dicarboxílicos en la composición de poliéster que comprende 100 por ciento molar; con

10 (b) uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que se proporcionan en una cantidad de al menos 75 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición de envase.