(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 694 292**

(51) Int. CI.:

C08K 5/12 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2013 PCT/US2013/034790**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13151926**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2013 E 13717636 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2834296**

(54) Título: **Composiciones eliminadoras de oxígeno solubles polares y artículos de las mismas**

(30) Prioridad:

01.04.2012 US 201261618832 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.12.2018

(73) Titular/es:

BIOCHEMTEX S.P.A. (100.0%)
Strada Ribrocca 11
15057 Tortona (AL), IT

(72) Inventor/es:

KNUDSEN, RICARDO;
BLACK, D. JEFFREY;
FERRARI, GIANLUCA y
MURRAY, AARON

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones eliminadoras de oxígeno solubles polares y artículos de las mismas

Antecedentes

Se conoce bien el uso de eliminadores en envases de plástico para aumentar la barrera al oxígeno.

El documento US 20020183448 da a conocer la reacción de polibutadienos funcionalizados reactivos con un poliéster de matriz para formar preformas y botellas de eliminación de oxígeno.

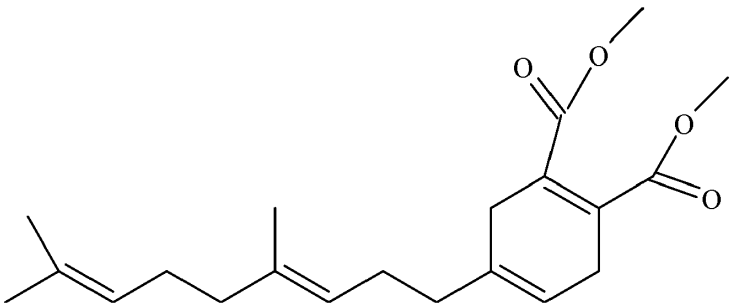
La deficiencia de este sistema es que todavía es opaco.

Aunque el documento US 20020183448 también da a conocer PBD no reactivos, da a conocer, y se conoce, que tales PBD forman preformas y botellas opacas.

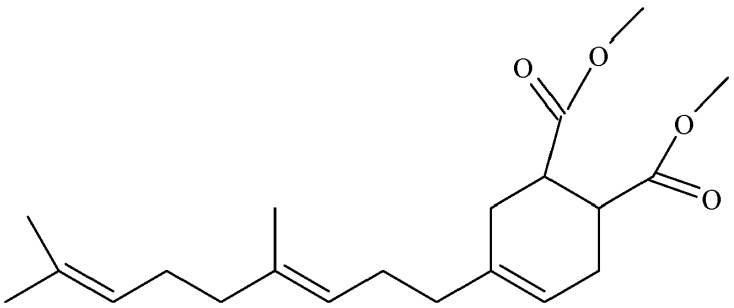
Por tanto, existe la necesidad de tener un compuesto especial que pueda ser reactivo o no reactivo con la matriz de polímero de poliéster y aún proporcione una preforma y botella transparente (relativamente libre de opacidad) a partir de combinaciones del compuesto y poliésteres o nailones.

Sumario

Esta memoria descriptiva da a conocer una composición según la reivindicación 1 que comprende una combinación en estado fundido que comprende una fase de poliéster continua seleccionada del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno) y poli(ácido láctico), una sal seleccionada del grupo que consiste en compuestos de cobalto y manganeso, y un primer compuesto eliminador o un oligómero o un polímero o mezclas de los mismos que comprenden el primer compuesto eliminador en la que el primer compuesto eliminador comprende al menos un grupo alílico y al menos un resto polar y al menos algo del primer compuesto eliminador o el oligómero o el polímero que comprende el primer compuesto eliminador no está presente en la fase de poliéster continua, en la que la composición comprende además un segundo compuesto eliminador o un oligómero o un polímero y mezclas de los mismos que comprenden el segundo compuesto eliminador y el segundo compuesto eliminador o el oligómero o el polímero y mezclas de los mismos comprende al menos un grupo alílico doble y al menos un resto polar, en la que el segundo compuesto eliminador comprende



y el primer compuesto eliminador comprende



Se da a conocer que el primer compuesto eliminador no es un eliminador de reducción de antimonio. La memoria descriptiva también es un recipiente elaborado a partir de la composición dada a conocer y el recipiente puede ser una preforma o tener una pared estirada.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa la medición de opacidad de varios sistemas eliminadores.

La figura 2 representa la cantidad de entrada de oxígeno en recipientes elaborados a partir de las diversas realizaciones y ejemplos comparativos.

Descripción detallada

Esta solicitud se basa en el descubrimiento de que la sabiduría convencional respecto a la capacidad de una molécula para funcionar como eliminadores de oxígeno en poliéster y otros polímeros termoplásticos no es aplicable. La sabiduría convencional es que si un compuesto/molécula en presencia de un catalizador de metal de transición reacciona con oxígeno fuera de una matriz de polímero, reaccionará con oxígeno cuando se combina con la matriz de polímero.

Debe indicarse que para los fines de esta memoria descriptiva la frase compuesto eliminador se refiere también a la molécula eliminadora.

Lo que se ha observado y descrito en esta memoria descriptiva es que hay muchos compuestos que reaccionan con oxígeno en presencia de un catalizador de cobalto fuera del polímero, pero cuando se combinan en estado fundido para dar una matriz de polímero continua en presencia del mismo catalizador no reaccionan con oxígeno. Se ha descubierto que deben existir otros determinados atributos de la combinación para que el compuesto eliminador reaccione con oxígeno.

La técnica anterior enseña varios compuestos eliminadores que funcionan en una matriz de polímero, siendo nailon MXD6 y polibutadieno dos tipos de eliminadores conocidos.

Lo que se ha descubierto y explicado a continuación es que los compuestos que eliminan oxígeno tienen parte, si no todo el compuesto presente como una fase separada en la matriz termoplástica. Una vez que el compuesto se solubiliza en la fase de polímero, la reacción con oxígeno se excluye. Por tanto, un criterio para la eliminación de oxígeno es que al menos una porción del compuesto, o bien como compuesto completo o bien como porción de la entidad del compuesto, no esté en la fase continua de la combinación.

Sin embargo, se sabe que los compuestos con fases separadas en la fase continua producen combinaciones opacas. Los esfuerzos por reducir la opacidad en la técnica anterior se han centrado en aumentar la dispersabilidad de la fase discontinua para dar partículas más pequeñas. A menudo, esto se denomina incorrectamente como aumento de la compatibilidad. Hasta hora, ninguna divulgación ha comentado el papel de la solubilidad (o insolubilidad) del compuesto eliminador de oxígeno en la matriz de polímero en relación con la reactividad de oxígeno y opacidad.

Se ha descubierto que los grupos polares pueden variar la solubilidad del tercer compuesto en la matriz de polímero, en otras palabras, alterar la concentración del compuesto a la que se produce la separación de fases. Tal como se indicó previamente, si el compuesto es completamente soluble en la fase de matriz, no habrá reactividad con oxígeno.

De manera análoga, la opacidad también puede controlarse y minimizarse mediante la incorporación del grupo polar en el compuesto. La elección de grupo polar y el tamaño en relación a la porción apolar, a menudo alifática del compuesto, desempeña un papel. Por tanto, en la selección de un compuesto eliminador de oxígeno, existe un equilibrio entre el grupo polar seleccionado, la porción apolar del compuesto eliminador y la claridad deseada del recipiente elaborado con la combinación de 3 componentes.

La existencia de la fase separada pude confirmarse a menudo mediante microscopía electrónica de transmisión.

Un tipo especial de compuesto eliminador de oxígeno es aquel que no reduce antimonio en la resina de poliéster. Se ha observado que algunos compuestos eliminadores reducen el antimonio en el polímero de poliéster haciendo la combinación muy oscura. Por tanto, la combinación preferida estará sustancialmente libre de antimonio reducido mediante la presencia del compuesto eliminador. Esto se determina fácilmente midiendo y comparando la cantidad de antimonio reducido con y sin la presencia de los compuestos eliminadores. Si está presente más del 5% de más antimonio reducido en la combinación con el eliminador que en la combinación sin el eliminador, entonces ese eliminador es un eliminador de reducción de antimonio.

Con lo anterior en mente, esta solicitud es para composiciones de compuestos que contienen al menos un grupo alilo y al menos un resto polar, y el uso de tales compuestos en un sistema eliminador de oxígeno en combinaciones con copolímeros de poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de etileno), nailones u otros polímeros de envasado en presencia de un catalizador de metal de transición tal como cobalto o manganeso.

Poliésteres adecuados para esta invención son los poliésteres formadores de película elaborados a partir de la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su éster correspondiente. También pueden usarse diversos

copolímeros de múltiples dioles y diácidos. Los poliésteres que contienen unidades de repetición de sólo una composición química tal como tereftalato de etileno son homopolímeros. Polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. La diversidad de las unidades de repetición depende del número de diferentes tipos de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y algunas veces también se denominan terpolímeros.

El término copolímero se refiere a cualquier polímero con tres o más monómeros. En el caso de PET, el homopolímero es poli(tereftalato de etileno) elaborado a partir de monómeros de ácido tereftálico y etilenglicol. La adición de ácido isoftálico, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol o todos ellos elaboran el copolímero de PET.

Se conoce bien que la polimerización del ácido dicarboxílico con etilenglicol puede tener también aproximadamente 1 mol de dietilenglicol para los 100 moles de un ácido dicarboxílico, 99 moles de etilenglicol. Esto es porque el dietilenglicol se forma *in situ*, y aunque no se carga directamente en el reactor, estará presente habitualmente en el polímero. Se indica que la unidad de repetición primaria de poli(tereftalato de etileno) es tereftalato de etileno, tal como se encuentra en la cadena de polímero. El producto de reacción de etilenglicol con ácido tereftálico o su derivado, el éster dimetílico de ácido tereftálico, se conoce como tereftalato de dimetilo. La nomenclatura sigue con los otros ftalatos también. El isoftalato de etileno tiene el glicol del etilenglicol y el resto ácido de isoftaltato que se deriva de ácido isoftálico. Este resto isoftalato puede proceder de o derivarse a partir de ácido isoftálico o el éster dimetílico de ácido isoftálico, isoftalato de dimetilo; se trata sulfoisoftalato de etileno de la misma manera con el sulfoisoftalato que se deriva del correspondiente ácido sulfoisoftálico (SIPA) o el éster dimetílico del ácido sulfoisoftálico , sulfoisoftalato de dimetilo (DMSI). Tal como se describe a continuación, el DMSI se añade a menudo también a los reactores como el éster bis-hidroxílico del sulfoisoftalato.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, pero no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares. Los ésteres específicos incluyen, pero no se limitan a, ésteres ftálicos y diésteres naftalenodicarboxílicos. Aunque la lista anterior se refiere principalmente a ácidos dicarboxílicos, se conoce bien en la técnica que puede elaborarse el poliéster equivalente a partir del éster dimetílico correspondiente. Por tanto, la frase derivado de un ácido dicarboxílico incluye poliésteres fabricados usando el éster dimetílico del ácido dicarboxílico; por ejemplo derivado de ácido tereftálico se refiere al resto tereftalato si el poliéster se fabricó usando ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo. La misma nomenclatura se aplica también a los otros monómeros, tales como sulfonatos, isoftalatos, naftalatos y sulfoisoftalatos.

Estos ácidos o ésteres pueden hacerse reaccionar con un diol alifático que tiene preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tiene desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol aromático que tiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono o un glicol éter que tiene desde 4 hasta 24 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, 1,4-butenodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcinol e hidroquinona.

También se cree que los polímero de poli(ácido láctico), o PLA son un poliéster adecuado para esta invención.

También pueden usarse comonómeros polifuncionales, normalmente en cantidades de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 3 por ciento en moles. Los comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol. También pueden usarse poliácidos o polioles que forman poliéster. También pueden ser útiles combinaciones de poliésteres y copoliésteres en la presente invención.

La reacción de esterificación o policondensación de los ácidos carboxílicos o ésteres con glicol tiene lugar normalmente en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxido de titanio, dilaurato de dibutilestaño y óxido de germanio. Estos catalizadores pueden usarse en combinación con zinc, manganeso, o acetatos o benzoatos de magnesio. Se prefieren catalizadores que comprenden antimonio.

Los poliésteres de esta invención pueden prepararse mediante prácticamente cualquier procedimiento de polimerización adecuado para polímeros de policondensación. Los polímeros y copolímeros de poliéster pueden prepararse mediante polimerización en fase en estado fundido que implica la esterificación, o transesterificación correspondiente del diéster de los monómeros seguido por polimerización a vacío en fase en estado fundido. La polimerización en fase en estado fundido puede realizarse de manera continua, discontinua o semicontinua, o incluso una combinación.

Tras la finalización de la polimerización en fase en estado fundido, el poliéster se elabora o bien para dar una forma

tal como una película o parte o bien se forma una hebra y se corta para dar lascas más pequeñas, tales como microgránulos. El poliéster se cristaliza entonces habitualmente y se somete a una etapa de polimerización en fase sólida (estado sólido) (SSP) para lograr la viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de determinados artículos tales como botellas. La cristalización y polimerización pueden realizarse en un reactor de secador de tambor en un sistema de tipo discontinuo. La polimerización en fase sólida puede continuar en el mismo secador de tambor en donde el polímero se somete a alto vacío para extraer los subproductos de polimerización.

Alternativamente, la cristalización y polimerización pueden lograrse en un procedimiento de polimerización en estado sólido continuo mediante el cual el polímero fluye desde un recipiente a otro después de su tratamiento predeterminado en cada recipiente. Las condiciones de cristalización están en relación a las tendencias de cristalización y pegado del polímero. Sin embargo, temperaturas preferibles son de desde aproximadamente 100ºC hasta aproximadamente 150ºC. En el caso de poliésteres cristalizables, las condiciones de polimerización en fase sólida están generalmente 10ºC por debajo del punto de fusión del polímero. En el caso de poliésteres no cristalizables, la temperatura de polimerización en fase sólida está 10ºC por debajo de la temperatura a la que el polímero empieza a pegarse a sí mismo. Las temperaturas de polimerización en fase sólida tradicionales para polímeros cristalizables oscilan entre aproximadamente 200ºC y aproximadamente 232ºC, y más preferiblemente entre aproximadamente 215ºC y aproximadamente 232ºC. Los expertos en la técnica se darán cuenta de que la temperatura de polimerización en fase sólida óptima es específica del polímero y depende del tipo y la cantidad de copolímeros en el producto. Sin embargo, la determinación de las condiciones de polimerización en fase sólida óptimas se realiza frecuentemente en la industria y pueden realizarse fácilmente sin experimentación excesiva.

La polimerización en fase sólida se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca hasta el nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para un aplicación de botella típica, la viscosidad intrínseca (I.V.) preferida es de desde aproximadamente 0,65 hasta aproximadamente 1,0 decilitros/gramo.

Una clase adecuada de poliésteres para la práctica de esta invención son los poliésteres de tereftalato o naftalato cristalizables definidos como poliéster con más del 85% en moles de sus unidades de ácido que se derivan de ácido tereftálico o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o sus respectivos ésteres dimetílicos. Generalmente, se acepta que para mantener el polímero cristalizable el contenido en comonómero se mantiene habitualmente por debajo de aproximadamente el 15 al 20% en moles.

El término poliéster cristalizable significa que el poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) puede volverse semicristalino, o bien a través de orientación o bien cristalinidad inducida por calor. Ningún plástico es completamente cristalino y las formas cristalinas se describen más exactamente como semicristalinas. El término semicristalino pretende describir un polímero que presenta patrones de rayos X que tienen características nítidas de regiones cristalinas y características de rasgos difusos de regiones amorfas. Se conoce bien en la técnica que semicristalino debe distinguirse de los estados cristalino y amorfo puros.

Un poliéster cristalizable preferido es PET, que es el grupo de poliésteres que consisten en poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno) incluyendo copolímeros de poli(tereftalato de etileno) modificados con sal de metal de sulfoisoftalato derivado del diéster o ácido dicarboxílico de sulfoisoftalato (SIPA) en la reacción estequiométrica de aproximadamente 1:1 de ácidos, o sus diésteres, con etilenglicol.

Copolímeros específicos de interés son los poli(tereftalatos de etileno) cristalizables que tienen al menos un sulfoisoftalato como resto ácido y al menos otro resto ácido derivado de los comonómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o su diéster y ciclohexanodimetanol. El sulfoisoftalato preferido es sulfoisoftalato de litio con los niveles de sulfoisoftalato de litio dentro del intervalo del 0,05 y el 2,0 por ciento en moles basándose en los restos ácido de los poliésteres en la composición. Aunque más del 2,0 por ciento en moles no es perjudicial para el efecto pretendido, más del 2,0 por ciento en moles logra poca o ninguna mejora adicional.

Otro poliéster cristalizable preferido es poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o éster alquílico del mismo. Los diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). Por consiguiente, el PTT comprende preferiblemente al menos aproximadamente el 80 por ciento en moles de o bien TPA o bien DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en un poliéster de este tipo incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-butanodiol. Además del agente de reducción de la tensión interfacial tal como la sal de metal de ácido sulfoisoftálico, otros ácidos aromáticos y alifáticos que pueden usarse simultáneamente para elaborar un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebácico.

Los catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y zirconio. Los compuestos de titanio catalíticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales del complejo de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio y dióxido de titanio que contiene compuesto alcalino hidratado. Los ejemplos específicos incluyen tetra-(2-etilhexil)-titanato, titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetilacetonato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, tributilmonoacetiltitanato, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato de ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de

titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio, y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Compuestos de titanio catalíticos preferidos son tetrabutilato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También pueden usarse los correspondientes compuestos de zirconio.

Otro poliéster cristalizable preferido es poli(naftalato de etileno), también conocido como PEN. Se elabora mediante la reacción de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o su diéster (naftalato de 2,6-dimetilo) con etilenglicol.

También se contempla que el poliéster cristalizable de la presente invención pueda comprender poliéster reciclado o materiales derivados de poliéster reciclado tras el uso industrial o por el consumidor, tales como monómeros, catalizadores y oligómeros de poliéster.

El nailon o las poliamidas adecuadas para esta invención pueden describirse como que comprenden la unidad de repetición de ácido aminocaproico o A-D, en el que A es el residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido naftalenodicarboxílico, y D es un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina.

Estas poliamidas también pueden describirse como que comprenden al menos un producto de reacción seleccionado del grupo que consiste en el producto de reacción de ácido aminocaproico consigo mismo y/o el producto de reacción de un residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido naftalenodicarboxílico con un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina.

Los expertos en la técnica reconocerán muchas de las combinaciones como poliamidas comercialmente disponibles bien conocidas. El producto de reacción del residuo de ácido sebácico con hexametilendiamina es nailon 6.10 y el producto de reacción del residuo de ácido adípico y hexametilendiamina es nailon 6.6. Nailon 6.12 es otro nailon que se beneficia de la invención. El nailon 6 es un tipo especial de poliamida que tiene la fórmula de H_2N-$(CH_2)_5$-COOH y se elabora mediante la apertura de caprolactama y después haciendo reaccionar o polimerizando el ácido aminocaproico resultante consigo mismo. El nailon 6 es un polímero de poliamida adecuado, como lo es el producto de reacción de los residuos de ácido adípico y m-xililendiamina, conocido como poli-m-xililenadipamida. Este compuesto se conoce comercialmente como MXD6 o nailon MXD6.

La poliamida también podría modificarse y tendría un 0,01 - 15 por ciento en moles del respectivo ácido o diamina reemplazado por un compuesto de modificación de la tensión interfacial tal como ácido isoftálico sulfonatado, comentado a continuación.

La composición también contiene un catalizador para la reacción de oxidación del copolímero/cooligómero con O_2. Este catalizador es una sal seleccionada del grupo que consiste en compuestos de cobalto y manganeso. El catalizador también puede incluir N-hidroxiloftalimida y otras moléculas que contienen imidas N-hidroxicíclicas y sus derivados. Los compuestos de cobalto incluyen óxido de cobalto, acetato de cobalto, carbonato de cobalto, naftenato de cobalto, oleato de cobalto, linoleato de cobalto, octoato de cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, (etilenglicolato) de cobalto, y mezclas de dos o más de estos, entre otros. Como catalizador de metal de transición para la eliminación de oxígeno activa, se prefiere una sal de un ácido graso de cadena larga, que se conoce bien que es un ácido graso que tiene una cadena alifática con más de 12 átomos de carbono pero menos de 23 átomos de carbono. Se prefieren octoato de cobalto (que no es un ácido graso de cadena larga) o estearato de cobalto, que es un ácido graso de cadena larga. Ejemplos de los compuestos de cobalto útiles son los carboxilatos de cobalto, entre ellos estearatos, octoatos, propionatos, acetatos, incluyendo sales mixtas de carboxilatos (por ejemplo, propionato de Co); carbonatos y bicarbonatos; y sulfatos.

Ejemplos de los compuestos de manganeso útiles son los carboxilatos de manganeso, entre ellos estearatos, decanoatos, octoatos, propionatos, acetatos, incluyendo sales mixtas de carboxilatos (por ejemplo, neodecanoato/propionato de Mn); haluros (cloruros, bromuros, yoduros); carbonatos y bicarbonatos; y sulfatos.

Las cantidades útiles del catalizador de metal de transición tal como cobalto y manganeso se expresan como partes por millón del metal en la sal en peso de la composición. Intervalos útiles son de 10 a 5000 ppm, siendo más preferidos de 20 a 800 ppm y de 50 a 500 ppm. Siendo de 80 a 290 ppm el intervalo más preferido para la cantidad de metal de transición en la composición.

El compuesto eliminador de oxígeno es una molécula, un oligómero o un polímero que contiene al menos un grupo alilo y al menos un resto polar. Este resto polar puede ser reactivo o no reactivo con la matriz de polímero. El grupo alilo puede estar presente en el compuesto eliminador en unidades estructurales derivadas de isopreno (por ejemplo, terpenos), butadieno (por ejemplo, polibutadienos), estireno (por ejemplo, poliestirenos) y combinaciones grupos alilo de los mismos.

Los grupos alilo pueden tener, pero no se limitan al sustituyente que tiene una estructura:

$$R_1\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$$

donde R_1 es el resto de la molécula.

El compuesto puede tener también grupos alilo dobles. Los grupos alilo dobles pueden tener, pero no se limitan a la estructura:

$$R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2$$

donde R_1 y R_2 significan que habrá otras estructuras en la molécula.

El compuesto puede contener también dobles enlaces conjugados.

Aunque otras partes de la molécula pueden ser oxidables, el comonómero con grupos alilo forma la parte oxidable principal de la molécula. Un resto polar reactivo significa cualquier resto polar que es reactivo hacia las resinas de poliésteres empleadas en la combinación. Ejemplos de grupos funcionales polares que pueden reaccionar con poliésteres son hidroxilo, anhídrido, carboxilo.

Se sabe que los grupos no reactivos que no son reactivos con poliésteres son las amidas, imidas, nitrilos, sulfonatos, sulfonamidas y estructuras que contienen grupos aromáticos.

Un resto polar no reactivo es uno en el que no se detecta reacción con la matriz de polímero usando técnica de IR después de que 10 partes del compuesto con el resto polar se hayan combinado con 90 partes de la matriz de polímero bajo nitrógeno durante un periodo de 2 minutos a una temperatura 15ºC mayor que el punto de fusión del polímero de matriz sin el catalizador de oxidación. Estos grupos polares del resto no reactivo pueden incluir amidas, imidas, nitrilo, sulfonatos, sulfonamidas y comonómeros que contienen grupos aromáticos, entre otros.

Para aclarar, la limitación de no reactividad es sólo hacia el poliéster. El resto polar no reactivo puede ser no reactivo con el poliéster de matriz pero reactivo con un nailon o una poliamida presente en la combinación. Si se combina dentro de una matriz de poliéster, el resto polar no reactivo se encuentra dentro del alcance de la invención.

El resto polar produce una compatibilización física (es decir, solubilidad aumentada) de al menos una porción del compuesto eliminador y copolímeros y oligómeros del mismo con la matriz de polímero. Por compatibilización se entiende que la combinación presentará una transparencia mejorada (menor opacidad) con respecto a un sistema que no contiene tal resto polar. Se cree que la baja opacidad se deba una mejor dispersión del polímero eliminador en la matriz, en forma de partículas más pequeñas que producen menos dispersión de luz. Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que los restos polares ayudan a reducir la tensión interfacial entre el polímero eliminador y la matriz de polímero en la combinación. Los restos preferidos contendrían amidas con sustituyentes que contienen grupos aromáticos.

El compuesto eliminador descrito anteriormente, sus copolímeros o cooligómeros del mismo pueden contener otros comonómeros para modificar sus índices de refracción. Tales comonómeros tienen mayores índices de refracción que los comonómeros alifáticos empleados, aumentando el índice de refracción promedio del copolímero/cooligómero eliminador. El mayor índice de refracción del polímero eliminador produce una mejor concordancia con el índice de refracción de la matriz de polímero, contribuyendo a una mejor transparencia de las combinaciones y los productos elaborados con las mismas, como botellas y películas. Comonómeros que contienen anillos aromáticos, anillos heteroaromáticos, azufre y/o halógenos, entre otros, serían típicos para esta aplicación. Un comonómero preferido sería estireno.

Los compuestos y sus copolímeros y cooligómeros de los mismos de esta invención pueden producirse mediante polimerización directa de los comonómeros apropiados (por ejemplo, butadieno (BD) + estireno + acrilamida con un sustituyente N-aromático o N-bencílico), cuya polimerización se conoce bien en la técnica.

Los compuestos, copolímeros y oligómeros de los mismos de esta invención también pueden producirse mediante la modificación de copolímeros o cooligómeros previamente preparados. Por ejemplo, un copolímero o cooligómero elaborado a partir de BD + estireno + anhídrido maleico (MA) (injertado o copolimerizado) puede modificarse haciendo reaccionar moléculas apropiadas con el resto MA (por ejemplo, aminas con diferentes sustituyentes). Como ejemplo, puede hacerse reaccionar un copolímero de BD/estireno/MA con dibencilamina para formar un grupo diamida como grupo de compatibilización no reactivo polar. Otro ejemplo es la reacción de copolímero de BD/estireno/MA con p-aminobenzamida, formando la imida correspondiente. Los grupos secundarios formados son tanto una imida como una amida, de alta polaridad, que contribuyen a la compatibilización del material eliminador con la matriz de polímero (por ejemplo, PET).

Una clase de este tipo de derivados de isopreno son los derivados de farneseno. Es importante observar que cuando un compuesto que contiene grupos alilo separados se mezcla con un compuesto que contiene grupos alilo dobles, la mezcla tiene eliminación de oxígeno potenciada ya que el compuesto con el grupo alílico doble actúa

como iniciador de la reacción de eliminación de oxígeno, reduciendo por tanto el periodo de inducción.

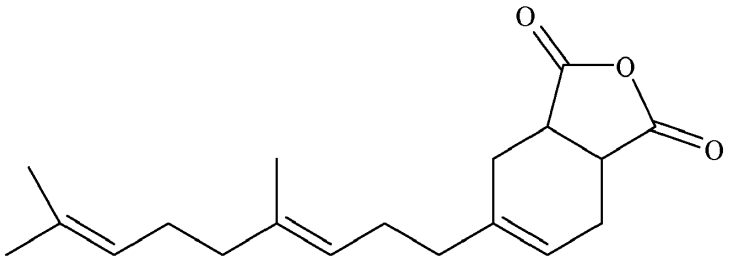
También se ha descubierto que no sólo basta con tener una combinación de estos componentes, sino que estos compuestos deben existir al menos parcialmente en una fase separada con el fin de eliminar oxígeno. Se prefiere el tamaño de dominio promedio numérico en la matriz de poliéster no orientada combinada en estado fundido tal como se mide mediante TEM de menos de 300 nm, siendo incluso más preferido menos de 200 nm, e incluso más preferido menos de 100 nm, siendo menos de 50 nm el más preferido. En el caso de dominios que tienen una ligera distorsión elipsoidal, el tamaño del dominio es la fórmula bien conocida de la raíz cuadrada de la dimensión más larga por la dimensión más corta. En el caso de la esfera, ambas dimensiones son iguales y, por tanto, la raíz cuadrada del mismo número multiplicado por sí mismo es el número.

El valor es el dominio tal como se mide, sin ajustar para el hecho de que la TEM no mide el diámetro exacto de cada dominio debido al problema bien conocido de corte no diametral. ASTM proporciona un ajuste matemático para obtener el verdadero tamaño de dominio a partir de los cortes no diametrales. Si se usa ese ajuste matemático, entonces el tamaño de dominio preferido debe aumentarse también mediante el factor de ajuste.

Ambos tratamientos describirán el mismo sistema.

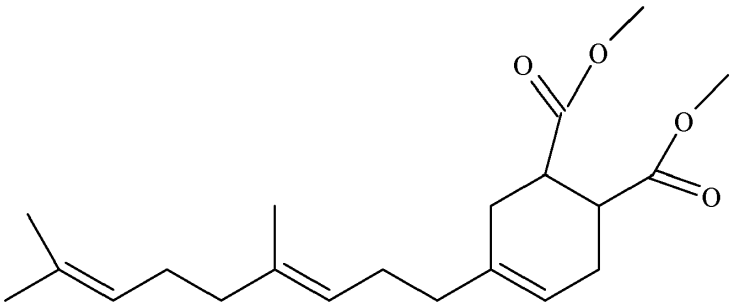
La presencia de una fase separada también se indica mediante un aumento en la opacidad en comparación con la opacidad de la composición sin el compuesto eliminador.

Se demostró que una fase separada es necesaria para la reacción con oxígeno mediante

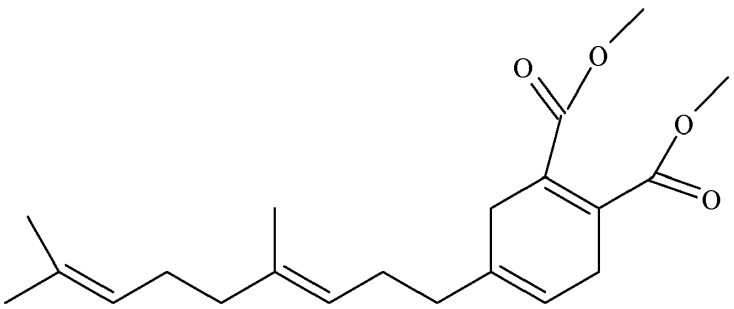


Se combinó la molécula A, elaborada mediante la reacción de B-fameseno con anhídrido maleico, en poliéster. No hubo reactividad con oxígeno hasta que la molécula A alcanzó el 2,5% en peso de la composición, que al mismo tiempo era el nivel al que se percibía opacidad en la botella de poliéster.

Se realizaron las mismas observaciones con la siguiente molécula,



La molécula C, percibiéndose los grupos alilo en el anillo. Las combinaciones de este producto con poliéster a bajos niveles (el 2% en peso) eliminaron oxígeno pero produjeron una botella opaca.



La molécula D, que tiene los grupos alilo dobles en el anillo, muestra excelente reactividad con oxígeno por sí misma. Sin embargo, cuando se combina con un compuesto con un enlace alílico, tal como el compuesto C, los grupos alilo dobles actúan como iniciador de la reacción de oxígeno con el compuesto C en presencia de un compuesto de cobalto. Las razones en moles de la cantidad del compuesto con los grupos alilo dobles con respecto a los moles del compuesto sin los grupos alilo dobles en la composición es preferiblemente mayor de 1:20, siendo 1:10 más preferida, prefiriéndose incluso más mayor de 1:4, prefiriéndose más mayor de 1:3, prefiriéndose incluso más mayor de 1:2 siendo mayor de 1:1 la más preferida.

La cantidad del compuesto, sus copolímeros o cooligómeros de los mismos debe estar presente a una cantidad en el intervalo del 0,1 al 5 por ciento en peso de la composición total. Una cantidad más útil está en el intervalo del 0,15 al 2 por ciento en peso de la composición total. Una cantidad incluso más útil está en el intervalo del 0,15 al 1,5 por ciento en peso de la composición total.

La composición se elabora mediante mezclado en estado fundido del polímero de matriz, por ejemplo PET, el catalizador y el copolímero u oligómero especialmente modificado. Normalmente esto se realizar en una extrusora, a o por encima del punto de fusión del polímero de matriz. La composición puede granularse o elaborarse directamente para dar un artículo tal como una preforma.

El artículo preferido es un recipiente. Las referencias a la pared lateral del recipiente y la pared del recipiente de esta invención también se refieren a la tapa, el fondo y los lados superiores del recipiente, y puede envolverse una película alrededor del producto tal como envoltorios de carne. La pared del recipiente puede estar sin estirar, completamente estirada o tener porciones estiradas y sin estirar. Por ejemplo, una botella soplada por estiramiento de inyección o soplada por recalentamiento es un recipiente con una porción muy estirada en el medio de la pared, teniendo la pared un estiramiento ventajosamente menor hasta que la pared no está estirada en el cuello y zonas de rosca. Para aclarar, las porciones de rosa, cuello y sellado en donde se aplica el tapón se consideran parte de la pared de un recipiente. En una botella soplada por recalentamiento las roscas y la zona de cuello están generalmente sin estirar. Una preforma o forma preliminar es también un recipiente con al menos una pared. Aunque es un producto intermedio, la preforma puede contener un contenido envasado.

Se produce estiramiento cuando el artículo, película o fibra moldeado se calienta o se enfría hasta la temperatura de elongación de la composición. La temperatura de elongación es una temperatura a la que el artículo puede estirarse y está habitualmente en el intervalo de 10ºC por debajo de la temperatura de transición vítrea del artículo y 10ºC por debajo de su punto de fusión. Entonces el artículo se restringe habitualmente al menos en un punto y se somete a una fuerza que tira del o elonga el artículo. Puede tirarse del artículo o estirarse en una o dos, o en el caso de una burbuja, o botella, en tres direcciones. Una fibra o una película estirada uniaxial es un ejemplo de estiramiento uniaxial. Se tira de una fibra estirada en la dirección de su longitud para ganar resistencia. Se colocará una película en una máquina denominada bastidor tensor que tiene una secuencia de engranajes que se mueven progresivamente más rápido, estirando por tanto la película entre cada engranaje u otro mecanismo de unión.

En el caso de botellas, películas orientadas biaxialmente o películas sopladas, el artículo se estira en al menos dos direcciones. En el caso de una botella soplada o botella soplada por recalentamiento o botella soplada por recalentamiento-estiramiento, la preforma se mantiene constante en las rosas y se introduce presión tal como aire comprimido en el artículo, también conocido como preforma o forma preliminar. El aire comprimido expandirá entonces el artículo para tomar la forma del molde de soplado que rodea al artículo. Dependiendo del diseño del artículo y el molde, el artículo tendrá grados variables de estiramiento en las dos direcciones.

En las películas, hay algunas técnicas que estiran simultáneamente el artículo en las direcciones de la máquina y transversal. Sin embargo, en la práctica industrial, es más común estirar la película en primer lugar de una manera, después de la otra.

Es este artículo estirado en el que esta composición es particularmente útil. Al reducir la tensión interfacial de modo que el diámetro de los dominios de polímero dispersado sea extremadamente pequeño, el artículo puede estirarse hasta niveles mayores, y todavía mantener un aspecto de opacidad reducida debido a que más de las partículas estiradas están todavía por debajo de los 400 nm o la longitud de onda de la luz.

La cantidad de estiramiento, también conocida como tracción, se describe como la razón de estiramiento o el área de estiramiento. En el caso de un estiramiento uniaxial, la razón es la longitud del artículo estirado dividida entre la longitud del artículo no estirado, en donde ambas longitudes se miden en la dirección de estiramiento. Una muestra de 2 cm estirada hasta 8 cm tendría una razón de estiramiento de 4.

Para un artículo estirado biaxialmente, la razón se describe a menudo como la razón de estiramiento de la dirección uno multiplicada por la razón de estiramiento de la dirección dos, en donde la dirección uno es perpendicular a la dirección dos. Por tanto, un artículo estirado 3 veces en una dirección y 3 veces en la otra dirección (perpendicular a la primera dirección) tiene una razón de estiramiento de 3x3 o 9. Sin embargo, un artículo con una razón de estiramiento de 2 en una dirección y 4,5 en la dirección perpendicular también tiene una razón de estiramiento de 9.

Otra técnica para medir la razón de estiramiento, razón de tracción o razón de disminución es trazar o escribir un círculo sobre un plano del artículo, medir el área del círculo, estirar el artículo, después medir la nueva área circunscrita mediante la circunferencia ampliada del antiguo círculo. La razón de estiramiento es entonces el área del nuevo círculo estirado dividida entre el área del antiguo círculo no estirado. Esta razón de estiramiento también puede determinarse usando la razón de los respectivos diámetros o respectivos radios.

En el caso del estiramiento tridimensional, el cambio de volumen o área de una esfera podría usarse para determinar la razón de estiramiento.

Independientemente de la técnica usada para medir la razón de estiramiento, el estiramiento del artículo moldeado provoca que el componente dispersado también se estire. Incluso si el componente dispersado no se estira, el dominio que rodea al componente dispersado se elongará. Si la elongación del dominio, tanto si se rellena completamente con el material dispersado o no, es mayor de aproximadamente 400 nm pero menor de aproximadamente 720 nm, entonces el artículo estirado tendrá un valor de opacidad Hunter aumentado, donde la opacidad es la medida de la cantidad de desviación de luz desde la dirección de transmitancia en al menos 2,5 grados.

Si suficientes partículas tienen diámetros entre 400 y 720 nanómetros, entonces la opacidad será detectable a simple vista. Tal como se comenta a continuación, la desviación estándar de la distribución de tamaño de partícula también se vuelve importante.

Por tanto, es importante que el diámetro de la partícula dispersada sea lo suficientemente pequeño de modo que, cuando se estire, la dimensión más larga de la partícula dispersada y el dominio que abarca la partícula sean de menos de 400 nm. Para un artículo que se estira 3 en una dirección y 3 en otra, el tamaño de partícula máximo en el artículo sin estirar debe ser de 400 nm dividido entre 3, o 133 nm. Para el artículo estirado 2 x 4,5, el tamaño de partícula debe ser de menor de o igual a 400 dividido entre 4,5, u 89 nm. El diámetro promedio objetivo de las partículas dispersadas en la fase de matriz sin estirar podría expresarse entonces fácilmente como 400 dividido entre la dimensión más larga de estiramiento. Por ejemplo, si la dimensión de estiramiento final era de 7 x 2, entonces el objetivo sería modificar la tensión interfacial de modo que el diámetro de partícula promedio en el artículo no estirado sería de 400 dividido entre 7, o 57 nm. No sólo es importante que el diámetro promedio esté por debajo de un tamaño determinado, sino que la distribución sea lo suficientemente estrecha como para reducir el número de partículas dispersadas que existirán entre 400-700 nm tras el estiramiento. El objetivo es minimizar el número de dominios en la región visible, reducir por tanto el tamaño de dominio promedio es importante, pero reducir la distribución amplia también es importante.

El grosor de la pared del recipiente de esta invención puede oscilar entre 0,01 mm en el caso de una película y el grosor de una preforma que es habitualmente de menos de 6,5 mm. En el caso de la botella, la pared estirada tiene habitualmente un grosor de 0,2 a 0,9 mm. Una pared de recipiente también puede consistir en capas de grosor variable, el grosor de las capas está habitualmente entre 0,02 y 0,2 mm. Una monocapa, que es la pared preferida del recipiente, consiste en una capa. Una monocapa de la dispersión de poliéster-poliamida consistiría en una capa. Esto no significa que la monocapa no pudiera tener una etiqueta envuelta alrededor de la misma. Todavía sería una botella monocapa. En cambio, la botella multicapa contendría al menos una capa de la composición.

Parte experimental

Se sometieron a prueba diferente oligómeros de polibutadieno (denominados en este caso PBD) como eliminadores de oxígeno, en combinación con catalizadores de metales de transición (Co y Mn). Se combinaron los PBD y lotes maestro de sal de metal con microgránulos de PET de calidad para botellas comerciales nominalmente de 0,8 dl/g de I.V. y se alimentó la mezcla a una máquina de inyección para producir preformas de 28 g. Entonces se moldearon por soplado las preformas para dar botellas de 500 ml, que se analizaron para determinar el análisis de barrera de O_2 Fibox y mediciones de opacidad.

Los PBD puede ser o bien homopolímeros de butadieno (BD) (sólo BD en la cadena principal) o bien copolímeros (que contienen, por ejemplo, estireno como comonómero), sin ningún resto polar adicional. La tabla 1 presenta algunas características de tales PBD de control empleados en este estudio.

Tabla 1 – PBD no funcionalizado

Nombre de producto	Mn	Contenido en estireno (%)	Proveedor
Ricon 181	3200	20-30	Sartomer
Ricon 131	4500	0	Sartomer

Además, estos PBD pueden contener un resto injertado que tiene al menos un grupo funcional reactivo, normalmente obtenido mediante la reacción de los PBD con anhídrido maleico (MA) u otros comonómeros

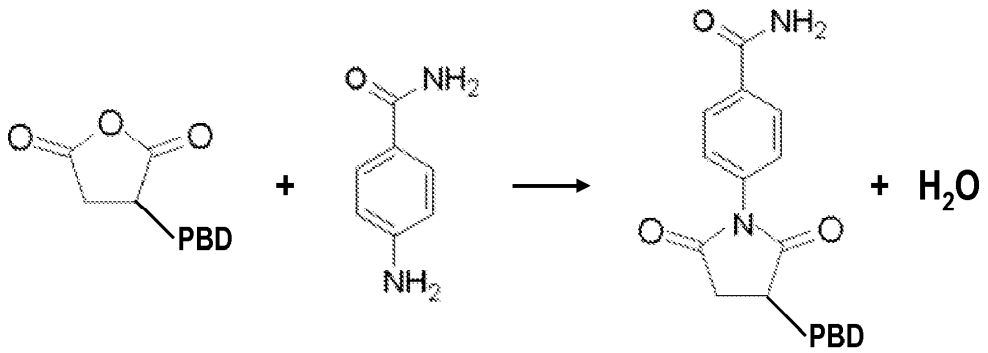
insaturados.

La tabla 2 presenta las características de algunos PBD que se hicieron reaccionar con MA empleados en este estudio.

Tabla 2 - Anhídrido maleico + PBD

Nombre de producto	Mn	Cadena/grupos anhídrido promedio	Contenido en estireno (%)	Proveedor
Ricon 131MA5	4700	2	0	Sartomer
Ricon 131MA10	5000	5	0	Sartomer
Ricon 184MA6	9100	6	17 - 27	Sartomer

Se modificó el control de PBD-MA a través de la reacción de PBD-MA con p-aminobenzamida (pABA), formando una imida cíclica, tal como se muestra en la reacción a continuación. En la reacción, el PBD-MA es el copolímero u oligómero con al menos un comonómero que contiene grupos alilo. La imida cíclica que surge de la reacción de la pABA con PBD-MA es el resto polar, no reactivo. El compuesto que resulta de la reacción es un ejemplo del tipo de eliminador de oxígeno de la invención.



PBD-MA pABA PBD-MA-pABA

Los productos se nombraron genéticamente “PBD-MA”-pABA, con la expresión “PBD-MA” reemplazada por el código comercial del oligómero empleado. Se emplearon cantidades estequiométricas de pABA, en comparación con los grupos MA. Así, por ejemplo, 184MA6-pABA es el producto obtenido a partir de la reacción de Ricon™ 184MA6 con cantidades estequiométricas de pABA.

La figura 1 muestra los resultados de opacidad de botella obtenidos con diferentes PBD al 0,5% en peso de concentración en CLEARTUF® Turbo LT, un PET comercial de calidad para botella fabricado por M&G. Las botellas obtenidas con PBD no funcionalizados, RiconTM 131 (homopolímero de PBD) y RiconTM 181 (copolímero de PBD/estireno) son claramente muy opacas. Esto se debe seguramente a la escasa dispersión de estos PBD apolares en el PET.

La figura 1 también muestra que injertar MA en PBD reduce la opacidad de la botella. La reducción de la opacidad es una función de la cantidad de MA. Merece la pena mencionar que las botellas elaboradas con RiconTM 131MA5 son considerablemente más opacas que las elaboradas con RiconTM 131MA10, debido a la dispersabilidad aumentada mediante reacciones químicas.

De manera interesante, las botellas producidas con PBD-MA-pABA tuvieron baja opacidad y son al menos tan buenas como las producidas con PBD-MA (o ligeramente mejores), tal como se observa en la figura 1. Así, la compatibilización física en este caso fue al menos tan eficaz como en el mejor de los casos sometidos a prueba con compatibilización química.

En los experimentos, los PBD que contenían estireno como comonómero produjeron botellas con menor opacidad.

La figura 2 muestra las cantidades de entrada de oxígeno basándose en el método de análisis Fibox para diferentes PBD. Resulta fácilmente evidente que los PBD no funcionalizados (Ricon 131 y 181) no fueron activos como sustratos eliminadores de O_2, mientras que los que contenían o bien MA o bien MA-pABA fueron bastante activos, lo que indica, por tanto, que los grupos polares son favorables para la oxidación de estos PBD. Se demuestra también que Mn puede ser un catalizador activo, aunque ligeramente menos activo que Co (compárense las muestras 184MA6 - pABA + Co con 184MA6 - pABA + Mn).

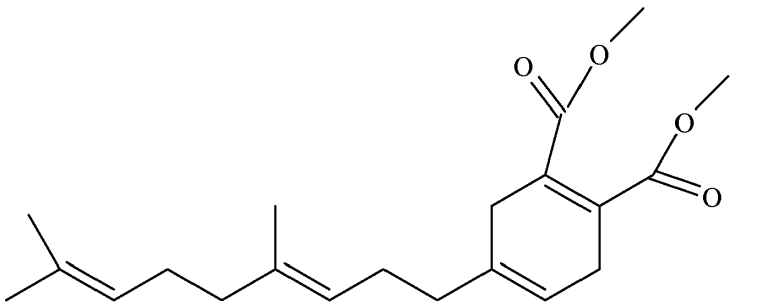
Los PBD que contenían estireno fueron menos activos que los que contenían sólo BD en la cadena principal. Esto se esperaba, puesto que los polímeros de BD son en general más oxidables que los polímeros de estireno.

Se ejecutaron otros experimentos con la molécula A, C y D tal como se describió anteriormente. Las notas de observación se señalan en la parte anterior de la sección de descripción.

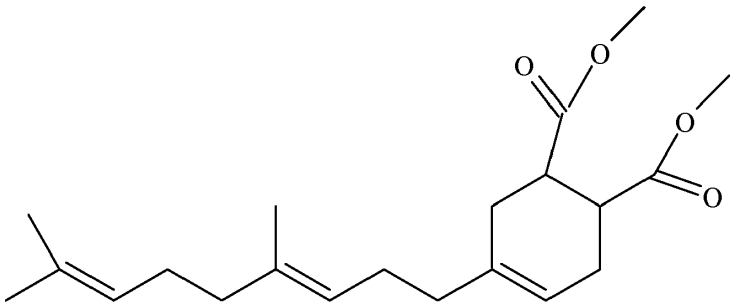
REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

una combinación en estado fundido que comprende una fase de poliéster continua seleccionada del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno) y poli(ácido láctico), una sal seleccionada del grupo que consiste en compuestos de cobalto y manganeso, y un primer compuesto eliminador o un oligómero o un polímero o mezclas de los mismos que comprenden el primer compuesto eliminador, en la que el primer compuesto eliminador comprende al menos un grupo alílico y al menos un resto polar y al menos algo del primer compuesto eliminador o el oligómero o el polímero que comprende el primer compuesto eliminador no está presente en la fase de poliéster continua, en la que la composición comprende además un segundo compuesto eliminador o un oligómero o un polímero y mezclas de los mismos que comprenden el segundo compuesto eliminador y el segundo compuesto eliminador o el oligómero o el polímero y mezclas de los mismos comprende al menos un grupo alílico doble y al menos un resto polar, en la que el segundo compuesto eliminador comprende



en la que el primer compuesto eliminador comprende



y en la que dicha sal de cobalto se selecciona en el grupo que consiste en acetato de cobalto, carbonato de cobalto, naftenato de cobalto, octoato de cobalto, nitrato de cobalto, superficie de cobalto, (etilenglicolato) de cobalto, carboxilatos de cobalto con ácidos grasos que tienen una cadena alifática con más de 12 átomos de carbono y menos de 23 átomos de carbono, tales como oleato de cobalto, estearato de cobalto y linoleato de cobalto, y mezclas de los mismos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el primer compuesto eliminador no es un eliminador de reducción de antimonio.

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador es mayor de 1:20.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador está entre 1:10 y 1:20.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador está entre 1:4 y 1:20.

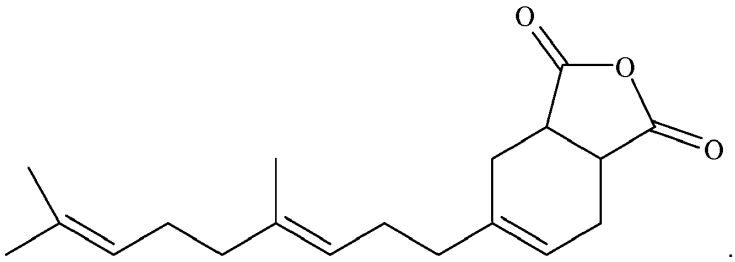
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador está entre 1:3 y 1:20.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador está entre 1:3 y 1:20.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador está entre 1:2 y 1:20.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la razón de moles del segundo compuesto eliminador con respecto a moles del primer compuesto eliminador está entre 1:1 y 1:20.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición comprende además un tercer compuesto eliminador o un oligómero o un polímero y mezclas de los mismos que comprenden el tercer compuesto eliminador y el tercer compuesto eliminador o el oligómero o el polímero y mezclas de los mismos comprende



11. Recipiente elaborado a partir de cualquier composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Recipiente según la reivindicación 11, en el que el recipiente es una preforma.

13. Recipiente según la reivindicación 11, en el que el recipiente comprende una pared estirada.

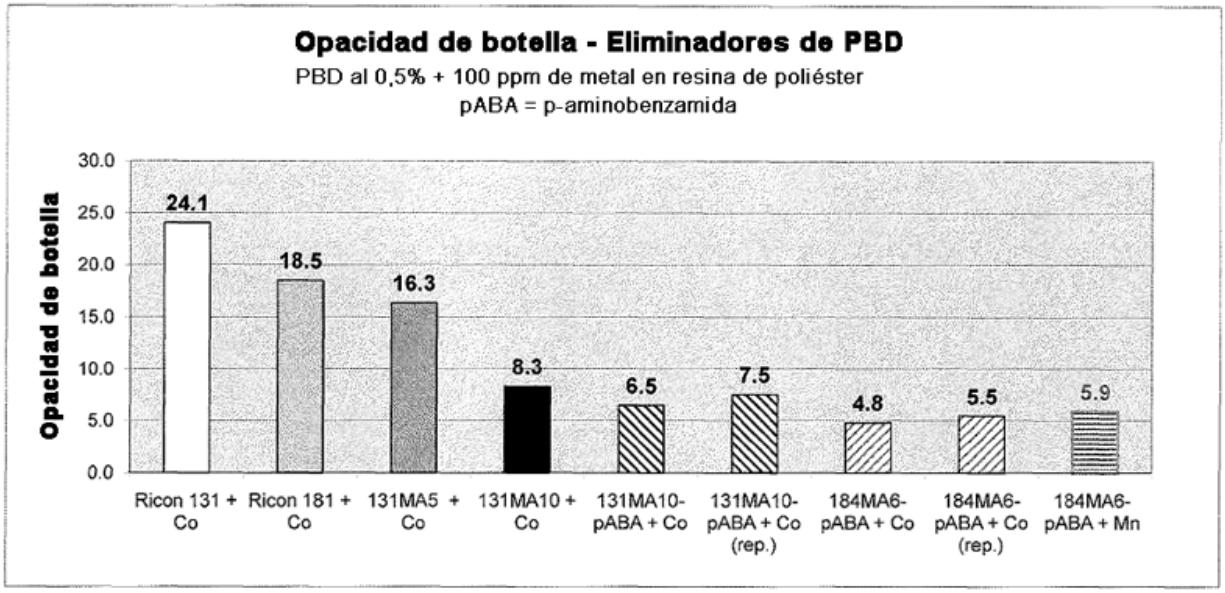

Opacidad de botella - Eliminadores de PBD
PBD al 0,5% + 100 ppm de metal en resina de poliéster
pABA = p-aminobenzamida
Opacidad de botella
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
24.1
18.5
16.3
8.3
6.5
7.5
4.8
5.5
5.9
Ricon 131 + Co
Ricon 181 + Co
131MA5 + Co
131MA10 + Co
131MA10-pABA + Co
131MA10-pABA + Co (rep.)
184MA6-pABA + Co
184MA6-pABA + Co (rep.)
184MA6-pABA + Mn

FIG - 1

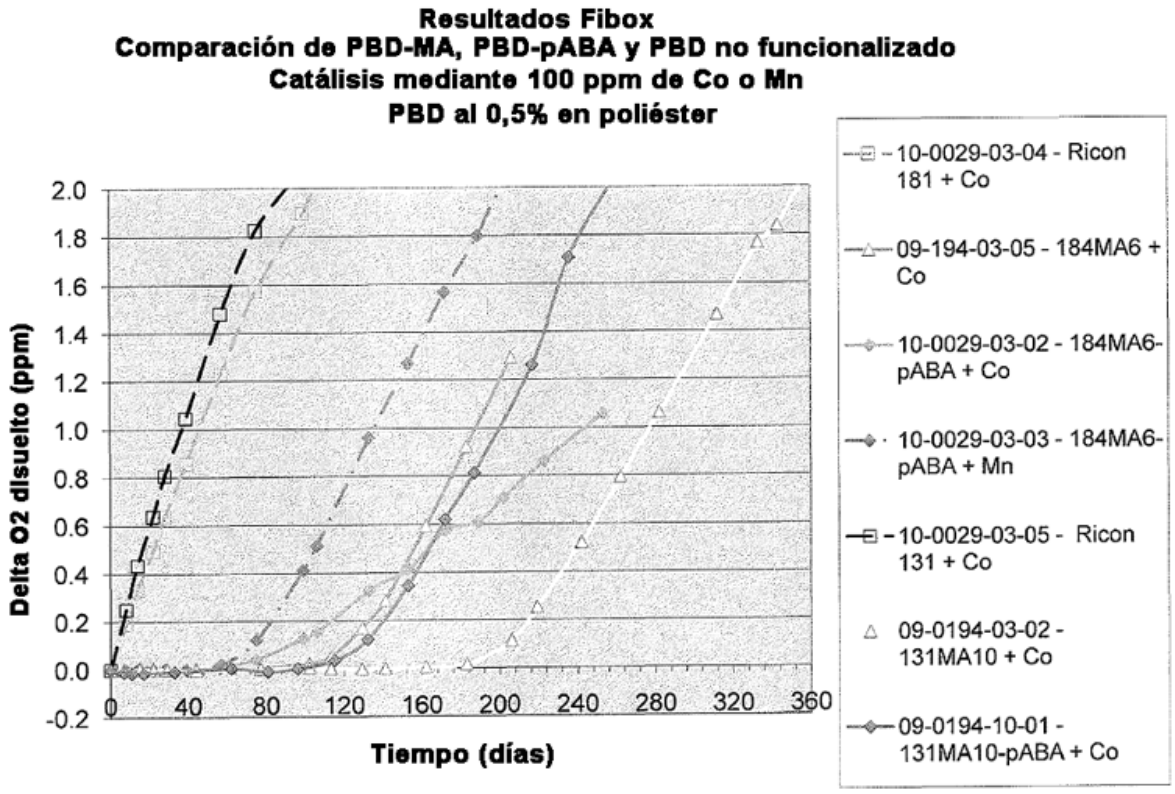

Resultados Fibox
Comparación de PBD-MA, PBD-pABA y PBD no funcionalizado
Catálisis mediante 100 ppm de Co o Mn
PBD al 0,5% en poliéster
Delta O2 disuelto (ppm)
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
0
40
80
120
160
200
240
280
320
360
Tiempo (días)
10-0029-03-04 - Ricon 181 + Co
09-194-03-05 - 184MA6 + Co
10-0029-03-02 - 184MA6-pABA + Co
10-0029-03-03 - 184MA6-pABA + Mn
10-0029-03-05 - Ricon 131 + Co
09-0194-03-02 - 131MA10 + Co
09-0194-10-01 - 131MA10-pABA + Co

FIG - 2